

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

**Aryl-Aryl-Kopplungen, Decarbonylierungen und
Decarboxylierungen von aromatischen Anhydriden und
Carbonsäuren durch das Cu(0)/Cu(I)-Paar.**

Matthias Thomas Daniel Zwiener

aus

München, Deutschland

2014

Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 7 der Promotionsordnung vom 28. November 2011 von Prof. Dr. Heinz Langhals betreut.

Eidesstattliche Versicherung

Diese Dissertation wurde eigenständig und ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, den 20.12.2014

Dissertation eingereicht am: 06.11.2014

1. Gutachter: Prof. Dr. Heinz Langhals

2. Gutachter: Prof. Dr. Paul Knochel

Mündliche Prüfung am: 15.12.2014

Danksagung

Diese Arbeit entstand in der Zeit von Dezember 2011 bis November 2014 unter Anleitung von Prof. Dr. Heinz Langhals am Department für Chemie und Pharmazie der Ludwig-Maximilians-Universität München. Meinem Doktorvater Prof. Dr. Heinz Langhals möchte ich für die sehr interessante Themenstellung sowie die optimale Betreuung während dieser Arbeit danken.

Bei Prof. Dr. Paul Knochel bedanke ich mich recht herzlich für die Übernahme des Koreferats dieser Arbeit.

Ich möchte auch allen Mitarbeitern des Departments Chemie danken, die wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Hier sind insbesondere Frau Sonja Kosak und Frau Brigitte Breitenstein (Massenspektroskopie), Herr Dr. David Stephenson und Frau Claudia Dubler (Kernresonanzspektroskopie), Frau Susanne Sauerer und Herr Robert Eicher (mikroanalytisches Labor) zu nennen.

Für die angenehme und kollegiale Arbeitsatmosphäre möchte ich mich bei meinen Arbeitskollegen, Markus Hermann, Tanja Schmid, Dominik Szgela, Thorben Schlücker, Dr. Christian Dietl, Patricia Braun, Dr. Alexander Hofer und Moritz Eberspächer bedanken.

Ebenfalls möchte ich mich bei allen meinen Forschungspraktikanten und Bachelorstudierenden, Kathrin Grieger, Martin Juckel, Kevin Weiland, Andreas Benischke, Sebastian Zech und Christopher Kutz für ihre hervorragende Unterstützung und ihre engagierte Arbeit recht herzlich bedanken.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Kevin Weiland der sowohl in seiner Zeit als Forschungspraktikant als auch bei der Anfertigung seiner Masterarbeiten wesentlich zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen hat.

Von ganzem Herzen möchte ich mich bei meiner Familie bedanken die mich während den Höhen und Tiefen dieser Arbeit tatkräftig unterstützt hat.

Für meine Familie

Wer in die Fußstapfen anderer tritt, hinterlässt keine eigenen Spuren.

Wilhelm Busch

Inhaltsverzeichnis

1. Allgemeiner Teil.....	1
1.1 Fluoreszenzfarbstoffe auf der Basis von Perylen	2
1.2 Modifikationsmöglichkeiten perylenbasierender Chromophore.	4
1.3 Synthese von MIM nach Süßmeier ^[5]	6
1.4 Probleme mit der Synthese.....	7
1.5 Synthese des MIM-Bichromophores (26)	8
1.6 Motivation und Zielsetzung	9
2. Theoretischer Teil Kapitel 1 – Decarbonylierung und Decarboxylierung aromatischer Anhydride	11
2.1 Nicht mehr erfolgreiche Decarboxylierung aromatischer Anhydride nach Süßmeier ^[5]	11
2.2 Untersuchung möglicher Ursachen für die Aktivität des Kupferpulvers als Reagenz	17
2.2.1 Test auf mögliche aktivierende Verunreinigungen	18
2.2.1.1 Eisen und Eisenverbindungen	18
2.2.1.2 Weitere, möglicherweise aktivierende Verunreinigungen	20
2.2.2 Einfluss der Größe der Kupferpartikel.....	21
2.2.3 Einfluss einer Temperaturerhöhung	22
2.2.4 Präparation der Cu / 3-Picolin Suspension vor der Zugabe des Edukts....	23
2.2.5 Variation des Lösemittels und der Lösemittelmenge.....	24
2.3 Reaktion mit Kupfer-Salzen	26
2.3.1 Reaktion mit Kupfer(II)-Salzen.....	26
2.3.2 Reaktion mit Kupfer(I)-Salzen.....	28
2.4 Ermittlung der Reaktionsbedingungen	30
2.4.1 Reaktion von MIMA (7) in Abwesenheit von elementarem Kupfer	30
2.4.2 Reaktion mit anderen Kupfer(I)-Halogeniden.....	30
2.4.3 Kupfer(I)-Salze, Katalysatoren, Mediatoren oder Reaktanden	32

2.4.4 Temperatureinfluss und Reaktionsdauer	33
2.4.5 Einfluss der Reinheit der Edukte	34
2.4.6 Einfluss der Lösemittel auf die Reaktion	36
2.4.7 Einfluss der Lösemittelmenge, der Vorbehandlung des Kupfers und weitere Reaktionsbedingungen.....	39
2.4.8 Reaktion unter Schutzgas	39
2.5 Reaktion bei niedrigen Temperaturen	40
2.5.1 Direkte Synthese der MIM-Monosäure (8)	42
2.6 Reaktion erster oder zweiter Ordnung	45
2.7 Reaktion von 7 zu 8, Decarbonylierung oder Decarboxylierung	49
2.7.1 Rolle des elementaren Kupfers in der Reaktion.....	52
2.8 Reaktion unter inerten Bedingungen.....	55
2.9 Diskussion der vorgeschlagenen Mechanismen der Decarbonylierung.....	56
2.10 Mechanismus der Decarboxylierung von 8	60
2.11 Herkunft der benötigten Protonen	64
2.12 Beispiele für Decarbonylierungs- und Decarboxylierungsreaktionen.....	66
2.13 Decarbonylierung und Decarboxylierung von aromatischen fünfring Anhydriden	67
2.13.1 Reaktionsdurchführung bei der Decarboxylierung von aromatischen fünfring Anhydriden	69
2.13.2 Optimierung der Synthese von aromatischen Fünfring-Anhydriden.....	70
2.13.3 Reaktionsmechanismus der Decarboxylierung von aromatischen fünfring Anhydriden.....	71
2.13.4 Reaktionskinetik	73
2.14 Vorteile einer Defunktionalisierung aromatischer Fünfring-Anhydride	74
2.14.1 Einfluss des Lösemittels auf die Reaktion	74
2.15 Optimale Reaktionsbedingungen	74
2.16 Vergleichbarkeit der Defunktionalisierung von Sechs- und aromatischen Fünfring-Anhydriden.....	75

2.17 Industrienähe Optimierung der Synthese von 6	75
2.18 Beispiele für die Defunktionalisierung der Anhydrid-Funktion.....	76
3 Theoretischer Teil Kapitel 2 - Aryl-Aryl-Kopplungen von aromatischen Anhydriden und Carbonsäuren durch das Cu(0)/Cu(I)-Paar	80
3.1 Ursachen für die Verhinderung der Kopplung	82
3.1.1 Variation des Lösemittelvolumens	84
3.1.2 Zusätzliche Erhöhung der Kupfermenge	84
3.1.3 Reaktion mit anderen Kupfer(I)-Verbindungen	87
3.1.3.1 Struktur und Löslichkeit von CuCl gegenüber Kupferacetat	88
3.1.4 Verwendung von Kupfer(II)-Acetat	89
3.2 Benötigte Menge an Kupfer(I)acetat	90
3.2.1 Konzentrationsabhängigkeit der Reaktion	90
3.2.2 Änderung der Lösemittelmenge (3-Picolin).....	92
3.3 Reproduzierbarkeit und optimale Reaktionsbedingungen	95
3.4 Abhängigkeit der Ausbeute von der Temperatur und Reaktionsdauer	96
3.5 Reproduzierbarkeit und Upscaling	97
3.6 Reaktionsverlauf, erster oder zweiter Ordnung, Reaktionsmechanismus.....	98
3.7 Kinetik der Teilreaktionen	105
3.8 Reaktionsmechanismus.....	107
3.9 Reaktion bei niedrigen Temperaturen. Versuch der Synthese von MIM-Bichromophor-Mono- und Disäure.....	108
3.10 Vergleich der Reaktionsmechanismen.....	110
3.11 Weitere Umsetzungen von aromatischen Anhydriden.....	114
3.12 Wirtschaftlichkeit, optimales Ergebnis für die Synthese des Bichromophors	117
3.13 Reinheit der Kupfer(I)-Verbindung bzw. des CuOAc.	119
3.14 Rolle der Protonen bei der Reaktion	119
3.15 Diskussion und Zusammenfassung der in Kapitel 2 und 3 beschriebenen Reaktionsmechanismen.....	121

3.15.1 Gemeinsamkeiten der Reaktionen mit Kupfer(I)chlorid und Kupfer(I)acetat	121
4. Theoretischer Teil Kapitel 3 - Neue Chromophore basierend auf der in Kapitel eins und zwei beschriebenen Reaktionen, Asymmetrisch substituierte Chromophore und NIR-Farbstoffe. Einfacher Zugang zu schon bekannten Chromophoren.	126
4.1 Amidit-Perylene	127
4.1.1 Optimierung der Synthese von Nitro- und Amins substituierter MIM-Derivate.	128
4.2 Reaktionen der MIM-Monosäure (8)	133
4.2.1 MIM-Monoamin - 9-Amino- <i>N</i> -(1-hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid ...	134
4.3 9,10-Dinitro- <i>N</i> -(1-hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid ausgehend vom 9-Amino- <i>N</i> -(1-hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid	137
4.4 Stabilisierte MIM-Monoamin-Verbindungen (41)	139
4.4.1 Methylierungen	139
4.4.2 Einführung gängiger Schutzgruppen in 41	140
4.4.2.1 Synthese des Boc-geschütztem S-13 MIM Monoamins ^[16]	140
4.4.2.2 NIR-Fluoreszenz des Boc-geschütztem S-13 MIM Monoamins ^[16]	143
4.4.2.3 CBz geschütztes MIM-Monoamin (41) ^[16]	147
4.4.2.4 Weitere Funktionalisierung von <i>N</i> -(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid-9,10-dicarbonsäureanhydrid	150
4.4.2.5 Synthese des MIM-Monosäure Phenolesters	151
4.5 Steigerung der Reaktivität der Monosäure	152
4.6 Versuche einer Synthese von direkt verknüpften Bichromophoren basierend auf MIM-Monosäure (8) und MIM-Monosäurechlorid (9).	154
4.6.1 Synthese von 1,3-Dioxo-2-(1-hexylheptyl)-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -benzo[10,5]anthra[2,1,9- <i>def</i>]isochinolin-8-dicarbonsäureanhydrid	154
4.6.2 Bildung von Bichromophoren durch Bildung des Ketons 8,8'-carbonylbis(2-(1-hexylheptyl)-1 <i>H</i> -benzo[10,5]anthra[2,1,9- <i>def</i>]isochinolin-1,3(2 <i>H</i>)-dion) ^[16] ..	155
4.6.3 Friedel-Crafts Acylierung des MIM-Monosäurechlorides (9)	156

4.7 Höhere Homologe, Bichromophore, Quaterrylen	158
4.7.1 Reaktionen des MIM-Bichromophores.....	158
4.7.1.1 Synthese des MIM-Bichromophor-Anhydrid (54) (BiMIMA)	160
4.8 Identifikation des Produkts 54	163
4.8.1 Synthese von 26 ausgehend von BiMIMA (54)	163
4.8.2 Synthese von 2-Butyl-2'-(1-hexylheptyl)-1 <i>H</i> ,1' <i>H</i> -[8,8'- bibenzo[10,5]anthra[2,1,9- <i>def</i>]isochinolin]-1,1',3,3'(2 <i>H</i> ,2' <i>H</i>)-tetraon.....	164
4.8.3 Synthese von 2-(5-Iodopyridin-2-yl)-2'-(1-hexylheptyl)-1 <i>H</i> ,1' <i>H</i> -[8,8'- bibenzo[10,5]anthra[2,1,9- <i>def</i>]isochinolin]-1,1',3,3'(2 <i>H</i> ,2' <i>H</i>)-tetraon.....	165
4.8.4 Synthese von 2-(Naphthalin-1-yl)-2'-(1-hexylheptyl)-1 <i>H</i> ,1' <i>H</i> -[8,8'- bibenzo[10,5]anthra[2,1,9- <i>def</i>]isochinolin]-1,1',3,3'(2 <i>H</i> ,2' <i>H</i>)-tetraon.....	166
4.9 Synthese des Quadchromophores (58) aus zwei BiMIMA (54) Verbindungen	167
4.10 MIM-Bichromophor-MIM (BiMIM) (59).....	169
4.11 Synthese des 3,3'-Biperylen	171
4.12 Reaktionen des Quaterrylens.....	172
5. Zusammenfassung aus Ausblick	175
5.1 Reaktion von Kupfer und Kupfer(I).....	175
5.2 Auf einfachem Wege zugängliche Verbindungen resultierend aus den gefundenen Reaktionen.....	177
5.3 Decarbonylierung und Decarboxylierung – Zahlreiche neue funktionelle Chromophore auf Basis der Perylene und deren Vorverbindungen.	177
5.4 C-C-Verknüpfung und neue Verbindungen	178
5.5 Aromatische Fünfring-Anhydride.....	179
5.6 Ausblick	179
6 Experimenteller Teil	180
6.1 Allgemeine Arbeitstechniken	180
6.2 Analytik	181
6.3 Auszug aus den verwendete Chemikalien	184

6.4 Vorstufen	187
6.4.1-Heptannitril ^[16]	187
6.4.2 Trideca-7-on ^[16]	187
6.4.3 Tridecan-7-ketoxim ^[16]	188
6.4.4-Hexylheptylamin ^[16]	189
6.4.5 2,9-Bis-(1-hexylheptyl)anthra[2,1-,9- <i>def</i> ;6,5,10 <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (73)	190
6.4.6 9-(1-Hexylheptyl)-2-benzopyrano[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9- <i>def</i>]isochinolin-1,3,8,10-tetraon (7)	191
6.5 Decarbonylierung und Decarboxylierung	193
6.5.1 Modellverbindung MIMA (7):	193
6.5.2 <i>N</i> -(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid nach Süßmeier ^[5] (6) ...	193
6.5.3 Reaktion von (7) mit gezielten Zusätzen (Fe, FeCl ₃ , FeS, Zn, ZnCl ₂ , AgNO ₃ , FeS ₂ , FeSO ₄ ·7H ₂ O, Pd(OAc) ₂)	195
6.5.4 Reaktion mit unterschiedlichen Kupfer(0)-Korngrößen und Reinheitsgraden	204
6.5.5 Reaktion bei unterschiedlichen Temperaturen	205
6.5.6 Unterschiedliche Präparationszeiten	207
6.5.7 Reaktion mit Kupfersalzen	210
6.5.7.1 Reaktion von (7) mit Cu(II)chlorid	210
6.5.7.2 Reaktion von MIMA (7) mit CuCl	211
6.5.8 Reaktion von MIMA (7) ohne elementares Kupfer	213
6.5.9 Reaktion von MIMA (7) mit unterschiedlichen Kupfermengen und Kupfer(I) Konzentrationen	214
6.5.10 Reaktion von MIMA (7) bei unterschiedlichen Temperaturen und Reaktionszeiten	216
6.5.11 Reaktion von MIMA (7) mit unterschiedlichen Lösemitteln	217
6.6 Für die Darstellung von MIM (6) optimierte Reaktionsbedingungen	218

6.7 Reaktion von 6 zu <i>N</i> -(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid-9-carbonsäure (8).....	219
6.8 Reaktion von 7 zu 8 bei niedrigen Temperaturen.....	220
6.8.1 Darstellungsmöglichkeiten von <i>N</i> -(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid-9-carbonsäure (MIM-Monosäure) (8).....	220
6.9 Beispielverbindungen.....	222
6.9.1 Naphthalin (25) aus Naphthalinmonoanhydrid (23).....	222
6.10 Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid (21)	223
6.11 Perylen (53)	225
6.12 9-Deutero-1,3-dioxo-2-(1-hexylheptyl)-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -benzo[5,10]anthra[2,1,9- <i>def</i>]isochinolin-8-carbonsäure(8d) ^[16]	226
6.13 Defunktionalisierung von aromatischer fünfring Anhydriden.....	228
6.13.1 <i>N,N'</i> -Bis(1-hexylheptyl)-3,4:9,10-perylenbis(dicarboximid) (15)	228
6.13.1 5- <i>tert</i> -Butyl(1,3-dioxo-2-(1-hexylheptyl)-2,3-dihydrobenzo[5,10]anthra[2,1,9- <i>def</i>]isochinolinyl)carbammat (18) ^[16]	230
6.14 C-C-Verknüfungsversuche.....	233
6.14.1 Reaktion von MIMA (7) ohne Schutzgas ^[5]	233
6.14.2 Reaktion von MIMA (7) mit Kupfer(I)chlorid ohne Schutzgas.....	234
6.14.3 Reaktion von (7) mit CuCl und unterschiedlichen Zusätzen (Fe, Zn, AgNO ₃ , Pd(OAc) ₂).....	235
6.14.4 Variation des Lösemittelvolumens	240
6.14.5 Änderung der CuCl-Konzentration.....	241
6.15 Verwendung anderer Kupfer(I)-Verbindungen optimale Reaktionsbedingungen für die Reaktion von 7 zu 26.	242
6.15.1 Verwendung von Kupfer(I)acetat	242
6.15.2 Verwendung von Cu(II)acetat	244
6.15.3 Verwendung unterschiedlicher Kupfer(I)acetat Konzentrationen zur MIM-Bichromophor (26) Synthese.....	245

6.15.4 Optimale Lösemittelkonzentration für die Reaktion zum MIM-Bichromophor (26).	247
6.16 Versuch zum Reaktionsverlauf von 7 zu 26	248
6.16.1 Reaktion von MIMA (7) + MIM-Monosäure (8)	248
6.16.2 Reaktion von MIMA (7) und MIM (6)	249
6.16.3 Reaktion von MIM (6) + MIM-Monosäure (8)	250
6.17 Reaktion von 7 mit Kupfer(I)acetat bei niedrigen Temperaturen	251
6.18 Synthese von 1,1'-binaphthyl (29) und Naphthalin (25).	252
6.19 Stöchiometrische Nitrierung von MIM (6)	253
6.20 9,10-Dinitro- <i>N</i> -(1-hexylheptyl)benzo[<i>ghi</i>]perylene-3,4:6,7-tetracarbonsäure-3,4-dicarboximid-6,7-anhydrid (35) ^[18]	255
6.21 6.21 <i>N</i> -(1-Hexylheptyl)benzo[<i>ghi</i>]perylene-3,4:6,7-tetracarbonsäure-3,4-dicarboximid-6,7-anhydrid ^[18]	257
6.22 Synthese verschiedener Amidit-Perylen.....	259
6.22.1 2-Methyl-10-(1-hexylheptyl)furo[3',4':2,3]pyrido-[3',4',5':5,6]pyreno[1,10,9- <i>fgh</i>]perimidin-5,7,9,11(3 <i>H</i> ,10 <i>H</i>)-tetraon (33) ^[18]	259
6.22.2 9-(1-hexylheptyl)pyrido[3',4',5':6,7]phenaleno[1,2,3- <i>gh</i>]perimidin-8,10(1 <i>H</i> ,9 <i>H</i>)-dion (39)	262
6.22.3 2-Phenyl-10-(1-hexylheptyl)furo[3',4':2,3]pyrido-[3',4',5':5,6]pyreno[1,10,9- <i>fgh</i>]perimidin-5,7,9,11(3 <i>H</i> ,10 <i>H</i>)-tetraon (74)	264
6.22.4 2-Methyl-10-(1-hexylheptyl)-furo[3',4':2,3]pyrido[3',4',5':5,6]-pyreno[1,10,9- <i>fgh</i>]perimidin-5,7,9,11(3 <i>H</i> ,10 <i>H</i>)-tetraon (73)	265
6.22.5 2-Phenyl-10-(1-hexylheptyl)-furo[3',4':2,3]pyrido-[3',4',5':5,6]-pyreno[1,10,9- <i>fgh</i>]perimidin-5,7,9,11(3 <i>H</i> ,10 <i>H</i>)-tetraon (74)	266
6.22.6 2-(<i>tert</i> -Butyl)-10-(1-hexylheptyl)-furo[3',4':2,3]pyrido-[3',4',5':5,6]-pyreno[1,10,9- <i>fgh</i>]perimidin-5,7,9,11(3 <i>H</i> ,10 <i>H</i>)-tetraon (75)	267
6.23 MIM-Monoamins (41) ausgehend von der MIM-Monosäure (8).....	268
6.24 9-Amino-10-nitro- <i>N</i> -(1-hexylheptyl)perylene-3,4 dicarboximid (43)	270
6.25 9,10-Diamino- <i>N</i> -(1-hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid (42)	271
6.26 9-(<i>N'</i> , <i>N'</i> -Dimethylamino)- <i>N</i> -(1-hexylheptyl)-perylene-3,4-dicarboximid (45)....	272

6.27 <i>N</i> -(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid-9-carbonsäurephenolester (49)	273
6.28 Nicht erfolgreiche Darstellung von Bis[<i>N</i> -(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid-9-carbonsäure]anhydrid (50)	274
6.29 <i>tert</i> -Butyl(1,3-dioxo-2-(1-hexylheptyl)-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -benzo[5,10]anthra[2,1,9- <i>def</i>]isochinolin-8-yl)carbamat (46) ^[16]	275
6.30 Benzyl(1,3-dioxo-2-(1-hexylheptyl)-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -benzo-[5,10]anthra[2,1,9- <i>def</i>]isochinolin-8-yl)carbamat (48)	277
6.31 8-Bromo- <i>N</i> -(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid (32) ^[19]	279
6.32 8-Iodo- <i>N</i> -(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid (50)	281
6.33 8-(Perylen-3-carbonyl)- <i>N</i> -(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid (52)	283
6.34 Säurechlorid der MIM-Monosäure (8) ^[5]	285
6.35 9,10'- <i>N</i> -(1-Hexylheptyl)biperylen-9,10-dicarboximid-dicarbonsäureanhydrid (BiMIMA) (54)	286
6.36 9,9'- <i>N</i> -(1-hexylheptyl)- <i>N'</i> -(<i>n</i> -butylamino)biperylen-3,4,13,14-carboximid (55)	287
6.37 9- <i>N</i> -(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid- <i>peri</i> -perylene (59)	288
6.38 9,9'- <i>N</i> -(1-Hexylheptyl)- <i>N'</i> -(2-amino-5-iodpyridin)diperylen-3,4,13,14-carboximid (56)	289
6.39 9,9'- <i>N</i> -(1-Hexylheptyl)- <i>N'</i> -(1-naphthylamino)perylene-3,4,13,14-dicarboximid (57)	290
6.40 14,14'-bis-[9,9'- <i>N</i> -(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid- <i>peri</i> -dinaphthalen] (58)	291
6.41 Bichromophor-Bisanhydrid Decarboxylierung zum biperylen (61)	292
6.42 Quaterrylen-3,4,13,14-tetracarboxylicacid-3,4,13,14-bis(1-hexylheptylimid) (31)	293
6.43 Quaterrylen-3,4:13,14-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-13,14-(1-hexylheptylimid) (63)	295
7. Anhang	296
7.1 Nomenklatur der Perylen- bzw. Benzoperylenfarbstoffe	296
7.2 Abkürzungen und Akronyme	297

7.3 Abbildungsverzeichnis	301
7.6 Literaturverzeichnis	308

1. Allgemeiner Teil

Die Anforderungen an moderne Farbstoffe sind im Laufe der Zeit mit dem Stand der Technik gewachsen. Während zu Anfang des Neuzehten Jahrhunderts Farbstoffe in erster Linie noch zum Färben von Textilien verwendet wurden so finden sie heute eine breitgefächerte Anwendung in allen Bereichen von Industrie und Technik. Des Weiteren haben, anwendungsbezogene funktionelle Farbstoffe, Einzug in das heimische Umfeld gehalten und sind an den unterschiedlichsten Orten zu finden.

Ein immer mehr an Bedeutung gewonnener Bereich für die Anwendung von Farbstoffen ist die LED-Technologie (Leuchtdioden). Hier wird versucht aus einem Minimum an elektrischer Energie ein Maximum an Leuchtkraft zu generieren. Einer der breitesten Anwendungsbereiche für LEDs ist derzeit der heimische Fernseher, der mittels LED-Technik das Fernsehbild erzeugt.

Gerade erst für den Verbraucher verfügbar und schon in Aller Munde ist die OLED-Technologie. Hierbei handelt es sich um organische Verbindungen die ebenfalls die Eigenschaft besitzen elektrische Energie in Lichtenergie umzuwandeln. Einer der großen Vorteile ist der fast vollständige Verzicht auf wertvolle Edelmetalle und seltener Erden bei einer im Verhältnis zur Verwendung dieser Materialien gleichen, in manchen Fällen sogar besseren Leuchtkraft.

Den umgekehrten Prozess von LEDs verfolgt die Forschung an effizienten organischen Solarzellen, die in der Lage sind Lichtenergie in elektrische Energie umzuwandeln.

Auch hier ist die Wissenschaft bestrebt die bisher verwendeten Solarzellen durch organische Absorber in einem möglichst breiten Spektrum zu ersetzen. Bisher stehen Aufwand und Kosten der Produktion einer Solarzelle in keinem Verhältnis zu der durch sie gewonnen Energie. Eine organische Komponente, ähnlich wie in der Pflanzenwelt das Chlorophyll, könnte einen erheblichen Beitrag zur Effizienz und Wirtschaftlichkeit rund um die Solarenergie leisten.

Es steht also außer Frage, dass organische Farbstoffe, vor allem jene die in der Lage sind große Menge Licht im Sichtbaren Bereich zu absorbieren und/ oder zu emittieren, in diesen Zeiten mehr als je zuvor an Bedeutung gewinnen.

1.1 Fluoreszenzfarbstoffe auf der Basis von Perylen

Eine Farbstoffklasse die sowohl hervorragende Absorptions- wie auch Emissionseigenschaften bei großer Stabilität in sich vereint sind die Fluoreszenzfarbstoffe basierend auf der von *M. Kardos* entdeckten Perylenbisimide^[1]. Sie weisen eine Vielzahl von interessanten Eigenschaften auf und sind prädestiniert für den Einsatz als funktionelle Farbstoffe. Neben den sehr hohen Fluoreszenzquantenausbeuten erweisen sie sich als enorm fotostabil und sind in den meisten Fällen chemisch schwer angreifbar. Durch das weitläufige, aromatische Gerüst absorbieren diese Farbstoffe mit hoher Effizienz bei relativ kleiner molekularer Größe und einem Minimum an funktionellen Gruppen.

Zunächst gelang die Nutzbarmachung nur als Küpenfarbstoff und Pigment da die Verbindungen eine extrem schlechte Löslichkeit in nahezu jedem Solvent aufwiesen. Hierzu zählen die von *M. Kardos* 1913^[1], und *W. Neugebauer* 1926^[2], gefundenen Perylenbis- und Monoimide.

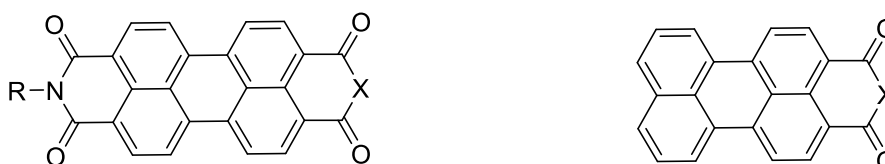


Abbildung 1: Allgemeine Struktur der Perylen-Derivate

Als *H. Langhals*^[3] in den siebziger Jahren die Lösung des Problems mit der schlechten Löslichkeit durch den Einsatz sterisch anspruchsvoller Reste fand, konnten zahlreiche neue Verbindungen synthetisiert werden.

Im Laufe der Jahre wurden unter anderen vier Basisverbindungen gefunden die den Grundstein für zahlreiche neue funktionelle Farbstoffe und Verbindungen bildeten.

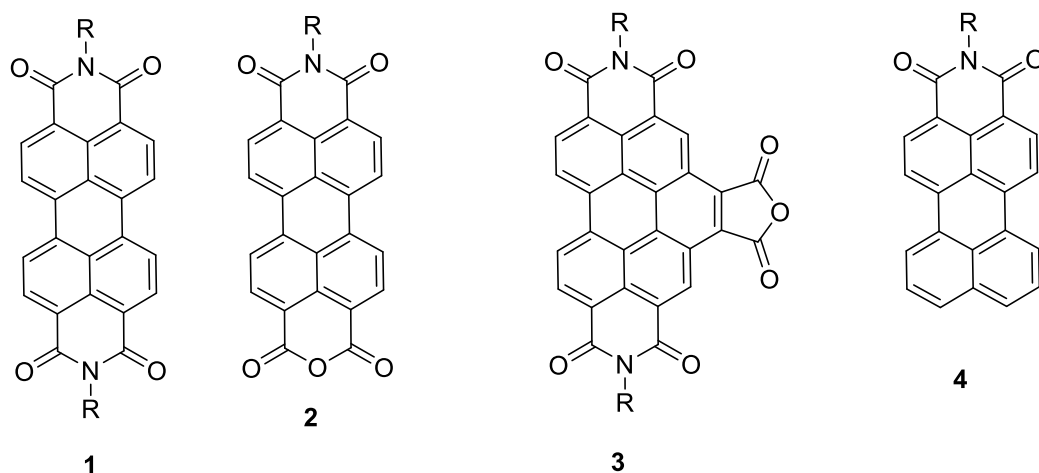


Abbildung 2: Basisverbindungen der Perylenchemie. R steht für zahlreiche organische Reste.

Bei diesen Verbindungen handelt es sich um relativ leicht zugängliche Fluoreszenzfarbstoffe auf Perylenbasis. Im Laufe der letzten Jahre beschäftigte sich ein Großteil der Forschung mit der Verwendung unterschiedlicher Reste R und den daraus resultierenden physikalischen und chemischen Eigenschaften. Die Aktuelle Forschung beschäftigt sich im Schwerpunkt mit, über Amin Funktionen verbundene, Bi- und Mehrfachchromophore. So gelang es zum Beispiel A. Hofer eine Verbindung aus drei Farbstoffen, die zu einem Trichromophor arrangiert sind, zu synthetisieren^[19].

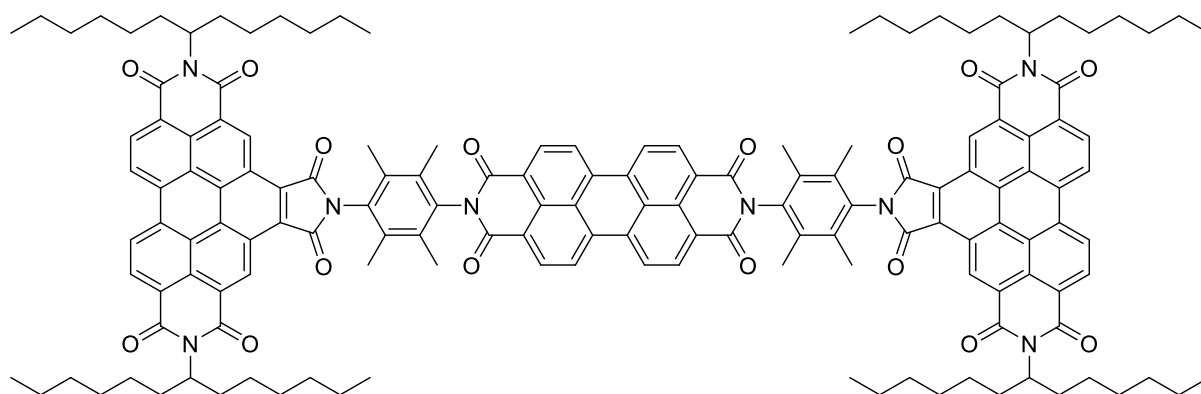
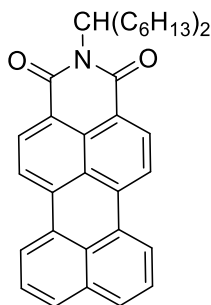


Abbildung 3: Struktur der Hofer Hantel^[19].

Trotz zahlreicher interessanter Eigenschaften der Kondensationsprodukte gelang es in den seltensten Fällen sich mit Absorption und Fluoreszenz beliebig im sichtbaren Spektrum zwischen 400 und 800 nm zu bewegen. Eine mögliche Lösung für dieses Problem stellt eine direkte Funktionalisierung des Perylengerüsts dar. Unter anderem fand hier L. Feiler^[27] mit der Synthese des *N*-(1-Hexylheptyl)-3,4-

perylendicarboximid (**6**), im Folgenden auch **MIM** genannt, einen wesentlichen Baustein für die Synthese neuer Chromophore.



6

Abbildung 4: Struktur von MIM (6). Ausgangsprodukt für zahlreiche neue Chromophore.

Mit der erfolgreichen Synthese von MIM vervielfachten sich die Modifikationsmöglichkeiten perylenbasierender Chromophore.

1.2 Modifikationsmöglichkeiten perylenbasierender Chromophore.

Kondensationsreaktionen

Von besonderer Bedeutung für die Synthese sind die zahlreichen Kondensationsreaktionen bei denen organische Amine mit der Anhydridfunktionen der perylenbasierenden Chromophore **2** und **3** umgesetzt werden. Zwar ändern sich hierbei oft die physikalischen und photochemischen Eigenschaften der Chromophore, die Variationsmöglichkeiten bezüglich der Lage der des Absorptions- und des Fluoreszenzspektrums sind allerdings begrenzt.

Modifikationen am Perylensystem in der sogenannten Bay-Region

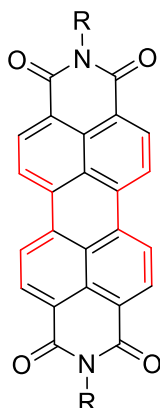


Abbildung 5: Modifikationsmöglichkeiten in der Bay-Region (rot).

Modifikationen in der Bay-Region erlauben es direkt an dem π -System des Perylengerüsts zu funktionalisieren. Verbindungen die an den entsprechenden Stellen (Abbildung 5, rot) modifiziert wurden, weisen meistens große Verschiebungen im Absorptions und Fluoreszenzspektrum auf.

Modifikationen in *peri*-Position

Bei Modifikationen in der *peri*-Position ist es möglich, direkten und stärkeren Einfluss auf das Absorptions- und Fluoreszenzverhalten zu nehmen.

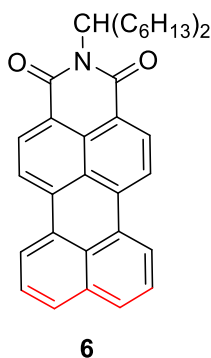


Abbildung 6: Modifikation in Peri-Stellung (rot)

Um eine Modifikation in *peri*-Stellung, wie in Abbildung 6 abgebildet, zu ermöglichen spielt die von Feiler^[27] gefundene Verbindung, das **MIM (6)** eine entscheidende Rolle.

1.3 Synthese von MIM nach Süßmeier^[5]

Die von Süßmeier gefundene Reaktion ist denkbar einfach. Es handelte sich um eine unkomplizierte Decarboxylierungsreaktion mit Kupfer als Katalysator. Die Reaktion erfolgt aus einem der wichtigen Bausteine dem **N-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid-9,10-anhydrid (7)**, im Folgenden auch **MIMA** genannt

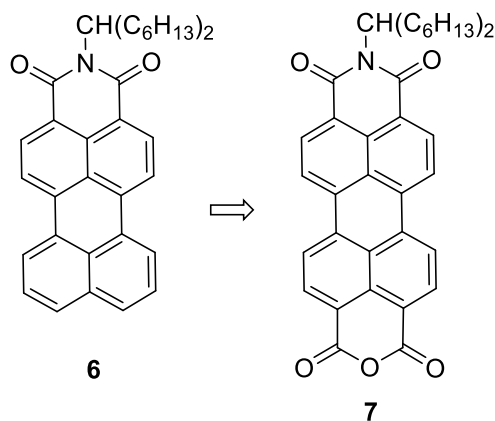


Abbildung 7: Edukt (7) für die von Süßmeier gefundene Decarboxylierungsreaktion^[5].

Um eine Reaktion von 7 nach 6 zu ermöglichen wurde 7 und Kupferpulver in 3-Picolin suspendiert und dann über eine längere Zeit unter Rückfluss gekocht. Mit einer Ausbeute von ca. 65% wurde dann MIM (6) nach einer säulenchromatographischen Aufreinigung erhalten.

1.4 Probleme mit der Synthese

Offenbar wurde die von Süßmeier gefundene Reaktion nur mit den zu diesem Zeitpunkt im Labor verfügbaren Reagenzien durchgeführt. Mit einer neuen Charge reinem Kupfer war die Reaktion beim Beginn dieser Arbeit nicht mehr möglich. Das Edukt konnte, nach der beschriebenen Reaktionszeit, unverändert aus der Reaktion zurückgewonnen werden.

Offenbar ist dies auch eine Erklärung für die seltene Beschreibung derartiger Reaktionen in der Literatur.

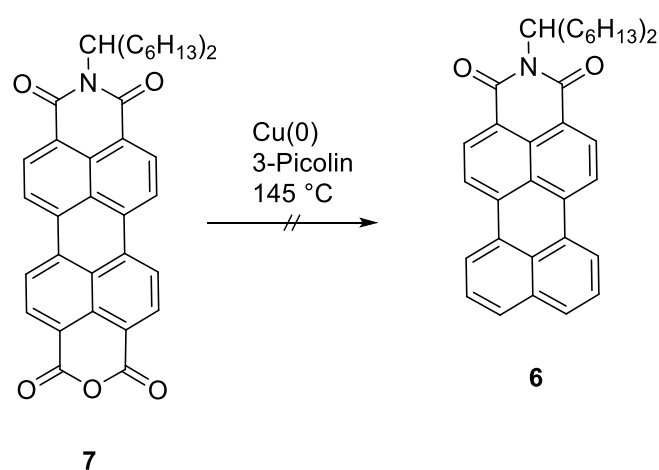


Abbildung 8: Probleme mit der Synthese von **7** zu **6**.

1.5 Synthese des MIM-Bichromophores (26)

Eine weitere Entdeckung gelang Büttner 2006^[4] mit der Synthese des 9,9'-Bis[*N*-(1-hexylheptyl)-3,4-peryldicarboximid] im folgenden **MIM-Bichromophor (26)** genannt, ebenfalls durch die Verwendung von Kupfer/ Kupferbronze ausgehend von MIMA (**7**). Auch diese Reaktion konnte nach der Verwendung einer neuen Charge Kupfer nicht mehr durchgeführt werden.

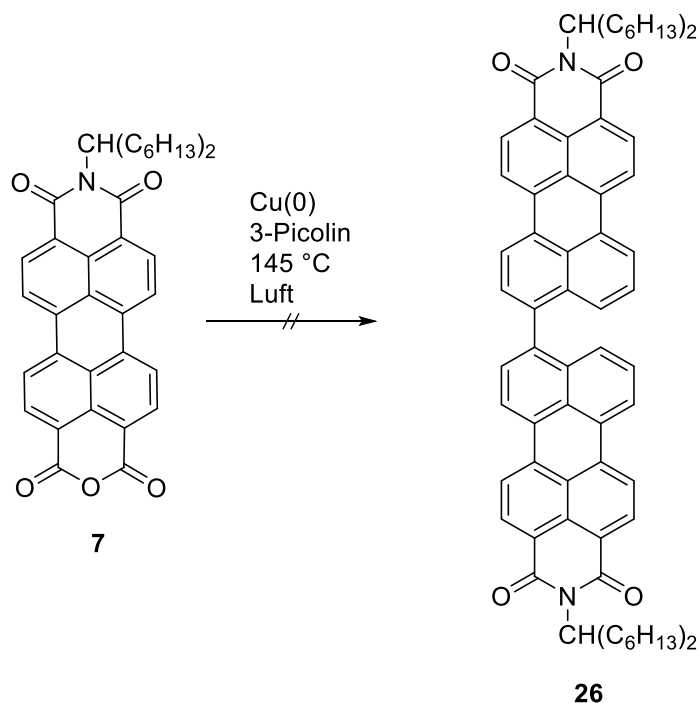


Abbildung 9: Reaktion zum MIM-Bichromophor (8) nach Büttner^[4]

Es wurde ebenfalls die Reaktion unter Sauerstoffeinwirkung durchgeführt. Auch diese Reaktion war nach der Verwendung von reinem Kupfer nicht mehr möglich.

1.6 Motivation und Zielsetzung

Aufgrund der potentiellen Möglichkeiten die sich aus den eben vorgestellten Verbindungen ergeben, beschäftigt sich diese Arbeit in erster Linie mit den Möglichkeiten der Synthese von **6** und **26** und weiterführender Derivatisierungen. Modelverbindung sind die jeweils mit einem S-13-Rest substituierten Perylenverbindungen $R = CH(C_6H_{13})_2$ wegen dessen Löslichkeitssteigernder Wirkung.

- Analyse der Ursachen für die nicht mehr mögliche Reaktion zu MIM (**6**) durch die Decarboxylierung von aromatischen Sechsring-Anhydriden **6** nach Süßmeier.
- Suche nach Reaktionsbedingungen für eine optimale Synthese von MIM (**6**).
- Analyse der Ursachen für die nicht mehr mögliche Reaktion zum MIM-Bichromophor (**26**) nach Büttner^[4].
- Suche nach Reaktionsbedingungen für eine optimale Synthese des MIM-Bichromophors (**26**).
- Verallgemeinerung der Ergebnisse durch Übertragung auf weitere Systeme.
- Prüfung der Möglichkeiten für die Decarboxylierung von aromatischen Fünfring-Anhydriden.
- Verallgemeinerung der Ergebnisse durch Übertragung auf weitere Systeme.
- Verwendung der Ergebnisse für die Synthese weiterer Vorstufen für neue Farbstoff-Systeme.
- Synthese von Vorstufen für asymmetrisch aufgebaute Bichromophore.
- Darstellung von asymmetrisch aufgebauten Bichromophoren.

- Kernsubstitution von MIM (**6**) in *peri*-Stellung.
- Darstellung von kernsubstituierten Verbindungen.

2. Theoretischer Teil Kapitel 1 – Decarbonylierung und Decarboxylierung aromatischer Anhydride

2.1 Nicht mehr erfolgreiche Decarboxylierung aromatischer Anhydride nach Süßmeier^[5]

F. Süßmeier und H. Langhals^[5] fanden 2001 eine Methode um aus *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid-9,10-anhydrid (**7**), in folgendem **MIMA** genannt, das besser funktionalisier- und erweiterbare *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid (**6**), in folgendem **MIM** genannt, mit Hilfe einer Kombination aus Kupferpulver und 3-Picolin bei ~154 °C zu synthetisieren. Die Beschriebene Methode (Abbildung 10) erwies sich als effektiv. Es konnten Ausbeuten von bis zu 65% erzielt werden. Die restlichen 35% von **7** konnten, aufgrund von Nebenreaktionen, nicht zurückgewonnen werden.

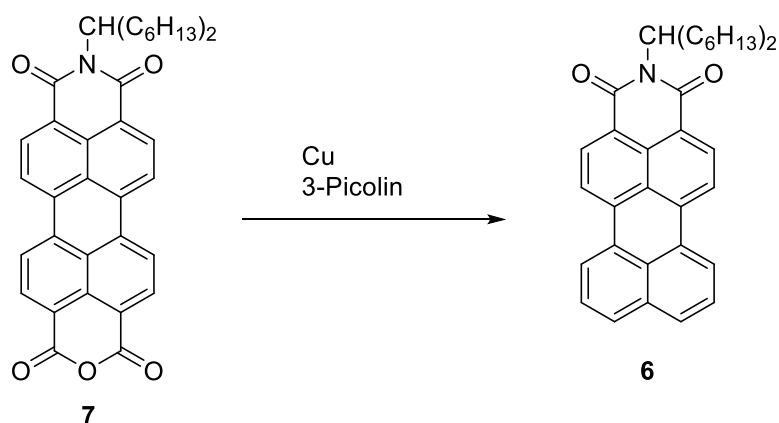


Abbildung 10: Synthese von **6** aus **7** nach Süßmeier^[5]

Süßmeier schloss, wie in Abbildung 11 dargestellt, auf einen zweistufigen Reaktionsverlauf basierend auf dem schnellen Verbrauch des Eduktes **7** im ersten Reaktionsschritt und der langsamen Bildung des Produkts **6** im zweiten Schritt der Reaktion.

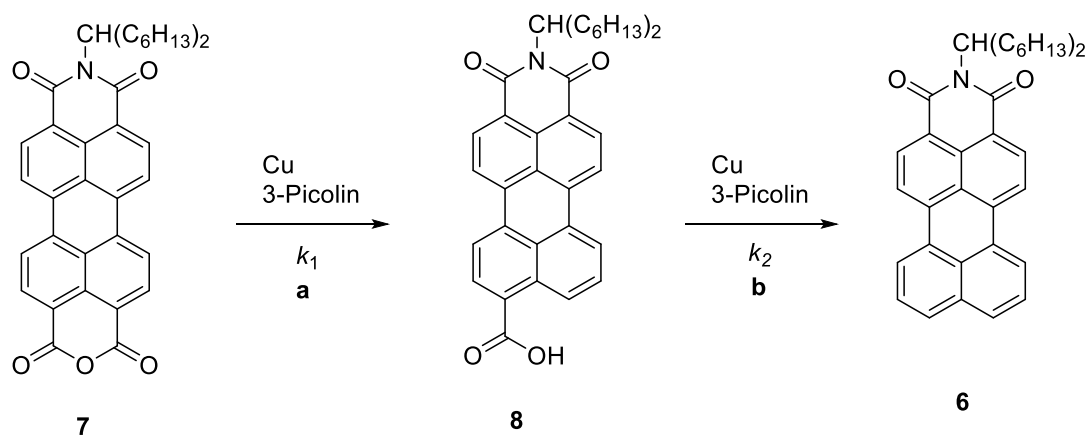


Abbildung 11: Vorgeschlagener Reaktionsverlauf von Süßmeier in zwei Reaktionsabschnitten ausgehend von 7 über 8 als Zwischenprodukt hin zu 6.

Es wurde eine Reaktion erster Ordnung verifiziert wobei zunächst in Reaktion (a) ein Zwischenprodukt, die ***N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid-9-carbonsäure (8)**, im Folgenden auch **MIM-Monosäure** genannt, entstand und im weiteren Reaktionsverlauf weiter zu ***N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid (6)** decarboxyliert wurde.

Eine reaktionskinetische Analyse ergab, dass die Reaktion zur MIM-Monosäure (Abb. 11, a) dabei um den Faktor 10 (Abb. 11, k_1) schneller abläuft als die anschließende Decarboxylierung zu 6 (Abb. 11, b, k_2).

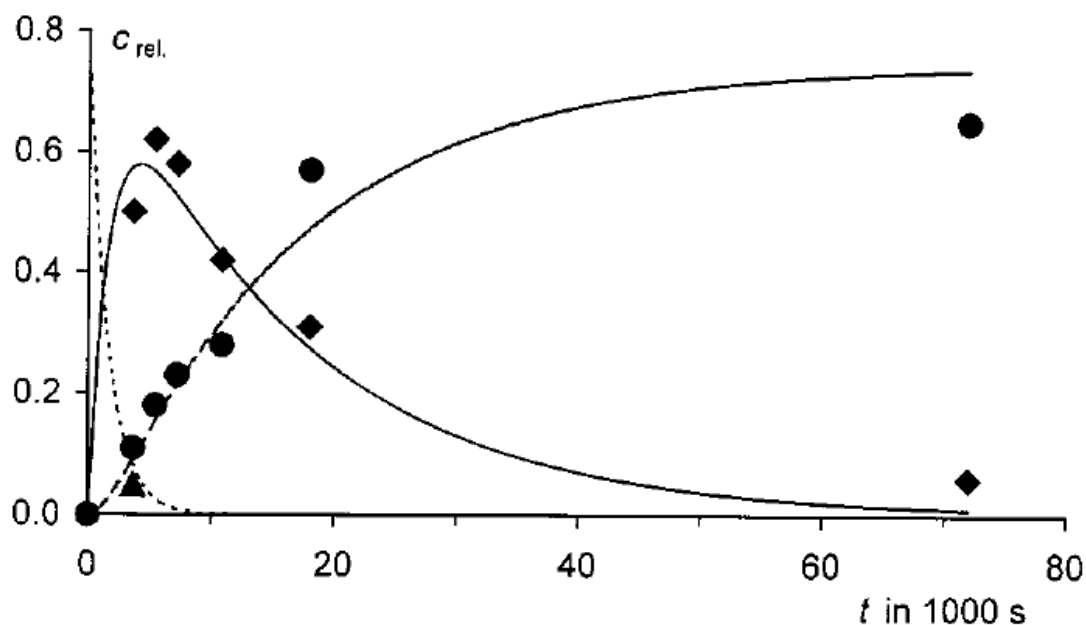


Abbildung 12: Reaktionskinetische Analyse der Reaktion von 7 zu 6 von F. Süßmeier^[5].

Abbildung 12 zeigt die kinetische Analyse der Decarboxylierung von 7 (—, ▲) über die 8 (—, ♦) zu 6 (—, ●) (Kupferpulver, 3-Picolin unter Rückfluss); Von links nach rechts sind die jeweiligen Konzentrationen der Verbindungen während der Reaktion aufgetragen.

Abbildung 12 ist zu entnehmen, dass das Edukt sehr schnell verbraucht wird und sich als Zwischenprodukt die MIM-Monosäure (8) bildet. Mit dem Verbrauch der MIM-Monosäure nimmt die Menge des Produktes (6) direkt proportional mit dem Abbau der Säure zu.

Es wurde versucht, Kupfer als „Katalysator“ zu ersetzen und MIMA (7) mit Hilfe von Kupfer(II)oxid und 3-Picolin zur Reaktion zu bringen. Es konnte festgestellt werden, dass die Reaktion lediglich mit Kupfer von statten geht. Ein Einsatz von Kupfer(I) in Form von Cu_2O war, nach Süßmeier, nicht erfolgreich.

Um die Theorie einer doppelten Decarboxylierung zu beweisen, wurde das freiwerdende CO_2 bei der Reaktion von 7 zu 8 mittels basischer BaCl_2 -Lösung nachgewiesen und mit Hilfe einer Soda-Lime Lösung quantitativ bestimmt. Es konnte 79% der erwarteten CO_2 Menge nachgewiesen werden.

Das entstehende Zwischenprodukt, die MIM-Monosäure (**8**) konnte mit Hilfe von Thionylchlorid als Säurechlorid, dem 1,3-Dioxo-2-(1-hexylheptyl)-2,3-dihydro-1*H*-benzo[10,5]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-8-carbonylchlorid (**9**), erhalten werden (Abb 13, a). Durch die anschließende Umsetzung mit Diethylamin (Abb 13, b) konnte **10** erhalten werden.

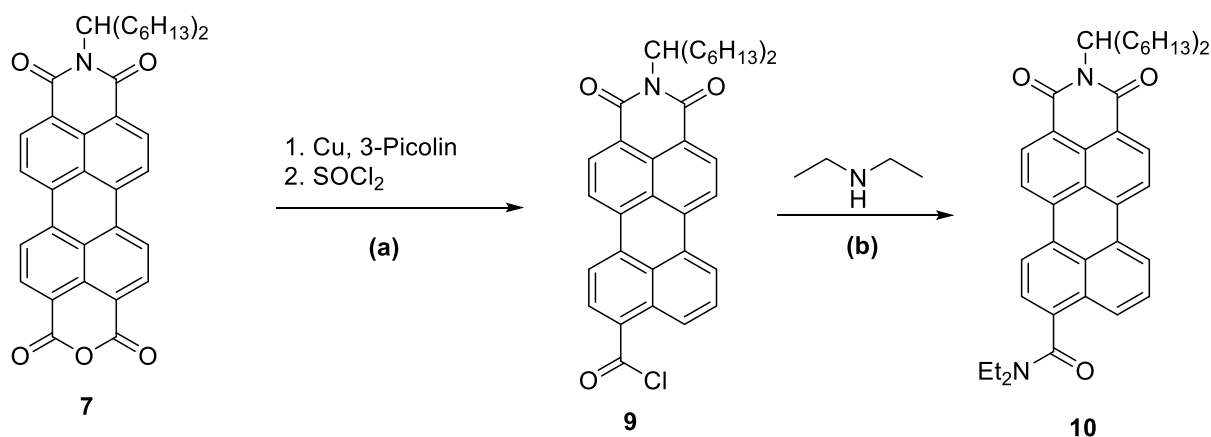


Abbildung 13:Experimenteller Nachweis der MIM-Monosäure als Zwischenprodukt der Reaktion von **7** zu **6**.

Diverse Nebenprodukte der Reaktion, vor allem tertiäre Amine ähnlich wie **10** wurden zu ca. 12% gefunden und charakterisiert.

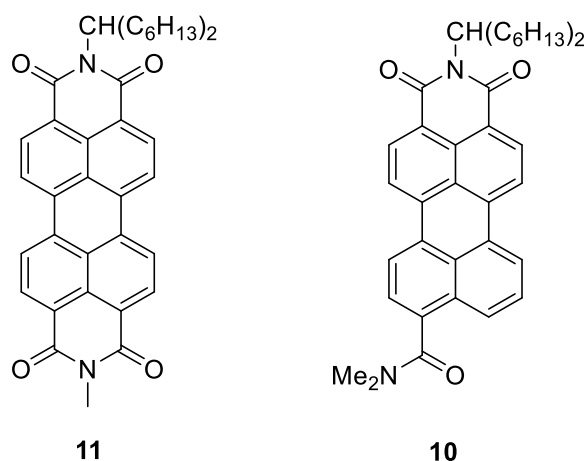


Abbildung 14: Nebenprodukte der Reaktion nach Süßmeier^[5].

Süßmeier^[5] schloss seinerzeit auf einen systematischen Abbau des Lösemittels während der Reaktion zu **6** und die damit verbundenen Nebenprodukte. Ein Abbau des Alkylrestes des Eduktes wurde ausgeschlossen.

Als Quelle für die benötigten Protonen wurde das Kupferpulver identifiziert. Hierzu wurde Kupferpulver vor der Reaktion mit D_2O versetzt, getrocknet und anschließend der Reaktion zugegeben. Der Einbau von Deuterium in das Endprodukt **6** konnte nachgewiesen werden.

Die Gesamtausbeute der isolierbaren Produkte betrug 91%.

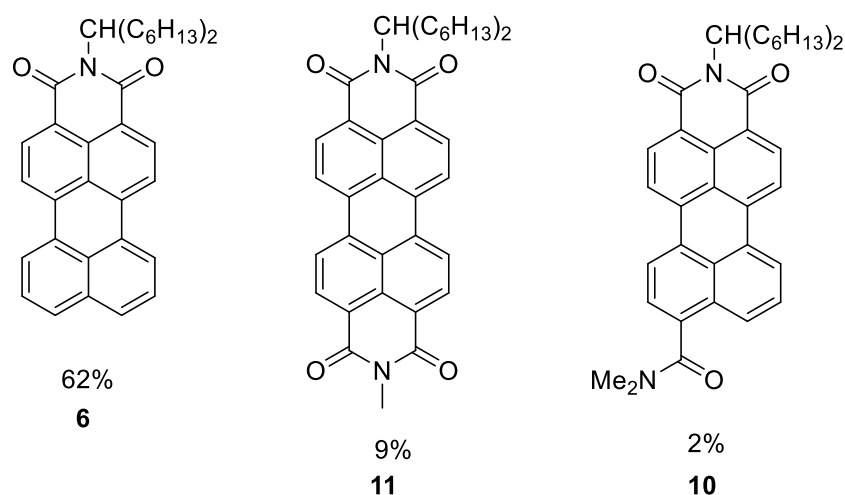


Abbildung 15: Produktverteilung der Reaktion von 7 nach Süßmeier.^[5]

Die Decarboxylierung nach Süßmeier stellt einen Zugang zu einer breiten Palette neuer Verbindungen dar und ist daher von großer Bedeutung für die Weiterentwicklung der Perylen-Farbstoff-Chemie.

Zu Beginn dieser Arbeit gelang die Synthese von MIM (**6**) nach der von Süßmeier beschriebenen Methode nicht mehr. Zuvor war das bisher für die Reaktion verwendete Kupfer aufgebraucht und durch neues, 99% reines, Kupferpulver ersetzt worden.

Es wurde mehrfach versucht, die eben beschriebene Reaktion mit neuem Kupferpulver zu reproduzieren allerdings ohne Erfolg.

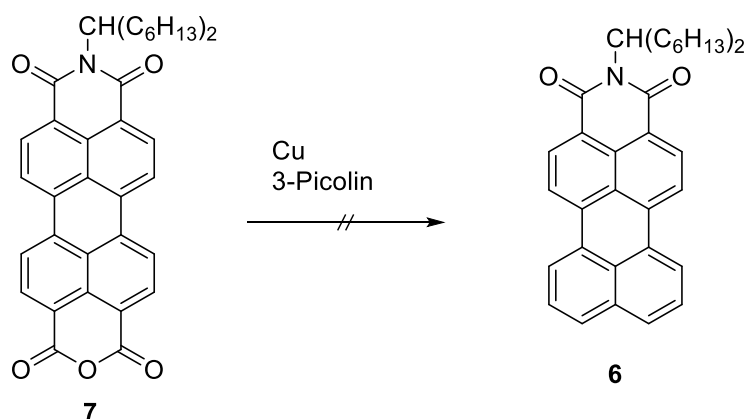


Abbildung 16: Reaktionsschema nach Süßmeier. Die Reaktion von **7** zu **6** war nicht mehr zu reproduzieren.

Die einzige Änderung der Versuche bestand in der Verwendung des neuen Kupfers. Es wurde daher vermutet, dass das von Süßmeier verwendete Kupfer eine unbekannte Verunreinigung enthielt die eine Reaktion ermöglichte.

Herkunft, Alter und Reinheitsgrad des von Süßmeier verwendeten Kupfers konnten nicht mehr ermittelt werden da es der Chemikaliensammlung des Departments entnommen wurde. Des Weiteren konnte nicht ausgeschlossen werden, dass es sich um eine Kupferbronze handelte.

2.2 Untersuchung möglicher Ursachen für die Aktivität des Kupferpulvers als Reagenz

Kupfer kann herstellungsbedingt mit den verschiedensten Metallen verunreinigt sein. Sämtliche Legierungen die unter dem Begriff Kupferbronzen zusammengefasst sind enthalten mindesten 60% Kupfer und deren Bestandteile sind somit denkbare Kandidaten für die Katalyse der vorliegenden Reaktion.

Kupfer ist dabei meistens mit unedleren Metallen vergesellschaftet. Die häufigsten Verunreinigungen sind Zinn, Zink, Nickel und herstellungsbedingt Eisen.

Kupfer kommt in der Natur selten gediegen vor^[7]. Es ist in der Regel mit Eisen (Kupferkies, CuFeS_2) oder Schwefel (Kupferglanz, Cu_2S) vergesellschaftet. Weitere Vorkommen wie Bornit Cu_5FeS_4 , Atacamit CuCl_2 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ oder Malachit $\text{Cu}_2[(\text{OH})_2|\text{CO}_3]$ spielen eine untergeordnete Rolle. Zunächst wird zur Gewinnung des reinen Kupfers das Mineralgemisch unter Zusatz von Koks geröstet und die enthaltenen Eisenoxide durch den Zusatz von kieselensäurehaltigen Zuschlägen als Schlacken entfernt. Nach weiteren Reinigungsschritten, wie eingangs beschrieben, erfolgt anschließend die Elektrolytische Reinigung des Kupfers. Der Rohkupferanteil liegt nach der Aufarbeitung bei 98%. Die Restlichen 2% bestehen aus Verunreinigungen wie Eisen, Zink und diversen Edelmetallen.

2.2.1 Test auf mögliche aktivierende Verunreinigungen

Da von einer beliebigen Verunreinigung ausgegangen werden musste, wurden die Wahrscheinlichsten Metallverunreinigungen und deren geläufigste Salze getestet indem sie zugesetzt wurden.

2.2.1.1 Eisen und Eisenverbindungen

Aufgrund des Herstellungsprozesses von Kupfer wurde Eisen als mögliche Verunreinigung getestet. Neben elementarem Eisen sind die Schwefelsalze und Chloride häufig vorkommende Verbindungen.

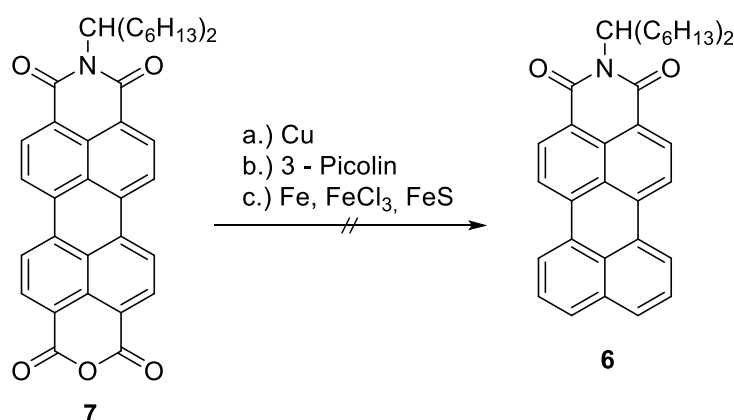


Abbildung 17: Reaktionsschema mit Fe, FeCl₃ und FeS als mögliche Aktivatoren.

Es wurde jeweils ein Versuch mit Eisen, Eisen(III)chlorid und FeS als Zusatz durchgeführt. Des Weiteren wurde jeweils zwei Arten der Zugabe gewählt.

Auf der Basis von Labor-Erfahrungen funktionierte die Synthese besser, wenn zuvor das Kupfer bei ca. 80 °C in 3-Picolin gerührt wurde. Die Reaktionsbedingungen wurden daher entsprechen variiert wie Tabelle 1 zu entnehmen ist.

Tabelle 1: Versuche mit Eisen und Eisensalzen als Aktivatoren.

C	Z/TZ	RKT [h]	T [°C]	Edukt [%]	P MIM [%]
Fe	0	24	~145 – 155	> 95	0
Fe	3 h/80 °C	24	~145 – 155	> 95	0
FeCl ₃	0	24	~145 – 155	> 95	0
FeCl ₃	3 h/80 °C	24	~145 – 155	> 95	0
FeS	0	24	~145 – 155	> 95	0
FeS	3 h/80 °C	24	~145 – 155	> 95	0

Legende: C = Zugegebene Hilfssubstanzen; RKT = Reaktionszeit; Z = Zeit bis zur Zugabe des Edukts; TZ = Temperatur vor der Zugabe; T = Reaktionstemperatur; P = Produkt.

Das Edukt MIMA (**7**) konnte in allen Versuchen fast vollständig (>95%) zurück gewonnen werden. Es konnte beobachtet werden, dass ein Teil des Edukts verbraucht wurde. Es wurden nicht näher analysierte Reaktionen vermutet.

2.2.1.2 Weitere, möglicherweise aktivierende Verunreinigungen

Sowohl aus dem Herstellungsverfahren als auch aus anwendungsbezogenen Bereichen konnten weitere Verunreinigungen angenommen werden.

Beispielsweise ist Kupferbronze (Cu/Zn) eine häufig genutzte Legierung. Neben Zn ist Sn ebenfalls in käuflichen Kupferprodukten häufig enthalten.

Auf Synthesversuche bei unterschiedlichen Temperaturen wurde verzichtet da sich schon bei der Zugabe von Eisen keine nennenswerte Veränderung bezüglich der Reaktionsprodukte erkennen ließ.

Tabelle 2: Reaktion mit unterschiedlichen Verunreinigungen.

C.)	RKT [h]	T [°C]	P [%]
Zn	24	145	0
ZnCl ₂	24	145	0
Pd	24	145	0
Ag	24	145	0
Pt	24	145	0
FeS ₂	24	145	0
FeSO ₄	24	145	0
Pd(OAc) ₂	24	145	0

Legende: C.) = Zugegebene Hilfssubstanzen; RKT = Reaktionszeit; T = Reaktionstemperatur; P = Produkt.

In keinem Fall, wie in Tabelle 2 zu sehen ist, konnte die Bildung des gewünschten Produktes beobachtet werden. Es kann davon ausgegangen werden, dass eine Verunreinigung des Kupfers durch signifikante Anteile von anderen Metallen nicht die Ursache für die Beobachtung der Reaktion von Süßmeier war.

Auf Versuche mit weiteren Zusätzen wurde verzichtet. Eine unbeabsichtigte Verunreinigung durch weitere Metalle erschien wenig wahrscheinlich. Es wurde nach anderen Ursachen für die Beobachtung von Herrn Süßmeier gesucht.

2.2.2 Einfluss der Größe der Kupferpartikel

Es wurde bisher davon ausgegangen, dass Kupfer eine katalytische Rolle in der Reaktion einnimmt. Unter anderem ist bei metallischen Katalysatoren die Korngröße eine bedeutende Kennziffer. Wird davon ausgegangen, dass Kupfer teilweise, oder in Form eines Kupfer-Clusters oder eines 3-Picolin Komplexes vorliegt ist die verwendete Korngröße dementsprechend ein möglicher Faktor.

Es wurden, wie in Tabelle 3 beschrieben, Versuche mit unterschiedlichen Kupferpartikelgrößen von unterschiedlichen Herstellern durchgeführt. Die Reaktionsbedingungen wurden dabei wie von Süßmeier beschrieben eingehalten.

Tabelle 3: Unterschiedliche Korngrößen und Reinheitsgrade des verwendeten Kupfers.

Hersteller	Korngröße	Reinheit
Acros	~ 45 µm	99%
Acros	~ 106 µm	99%
Acros	-	99.9998%

Es konnte in keinem Fall eine Reaktion beobachtet werden. Das Edukt **7** konnte vollständig zurück gewonnen werden.

2.2.3 Einfluss einer Temperaturerhöhung

Es wurde ermittelt, ob die Erhöhung der Temperatur bei der Verwendung verschiedener Zusätze von Bedeutung sein kann. In Tabelle 4 sind die nennenswerten, dazu durchgeführten Versuche, aufgeführt.

Tabelle 4: Getestete Temperaturen und Zusätze.

C	RKT [h]	T[°C]	P (%)
Cu	24	143, 165, 180	0
Fe	24	143, 165, 180	0
FeCl ₃	24	143, 165, 180	0
FeS	24	143, 165, 180	0
Zn	24	143, 165, 180	0
ZnCl ₂	24	143, 165, 180	0
Pd	24	143, 165, 180	0
Ag	24	143, 165, 180	0
Pt	24	143, 165, 180	0
FeS ₂	24	143, 165, 180	0
FeSO ₄	24	143, 165, 180	0
Pd(OAc) ₂	24	143, 165, 180	0

Legende:

C = Zugegebene Aktivator; RKT = Reaktionszeit; T = Reaktionstemperaturen; P = Produkt 6.

Durch die weitere Erhöhung der Temperatur konnte Kupfer nicht zur Reaktion gebracht werden.

2.2.4 Präparation der Cu / 3-Picolin Suspension vor der Zugabe des Edukts

Wie bereits erwähnt, wurde in einigen Arbeitsvorschriften eine Präparation der Kupfer / 3-Picolin Suspension angegeben. Es wurde unter anderem davon ausgegangen, dass sich in der Phase der Präparation ein aktiver Kupfer-3-Picolin-Komplex bildet der die Reaktion nach der Zugabe des Edukts initiiert.

Die Zugabe des Edukts erfolgte jeweils nach der angegebenen (Tabelle 5) Präparationsbedingungen.

Tabelle 5: Reaktion bei unterschiedlichen Präparationsbedingungen.

PT [°C]	PZ [Min.]	RKT [h]	T [°C]	E [%]	P [%]
90	90	24	145	~100	0
90	120	24	145	~100	0
90	240	24	145	~100	0
90	720	24	145	~100	0
120	90	24	145	~100	0
120	120	24	145	~100	0
120	240	24	145	~100	0
120	720	24	145	~100	0
143	120	24	145	~100	0

Legende:

PT = Präparationstemperatur; **PZ** = Präparationszeit; **RKT** = Reaktionszeit; **T** = Reaktionstemperaturen; **E** = Edukt; **P** = Produkt.

Die Versuche mit unterschiedlichen Präparationsbedingungen, wie in Tabelle 5 zu sehen, waren nicht erfolgreich. Das Edukt **7** konnte jeweils in allen Versuchen fast vollständig zurückgewonnen werden.

2.2.5 Variation des Lösemittels und der Lösemittelmenge

Während der Arbeit gab es Hinweise darauf, dass die verwendete Lösemittelmenge eine Rolle bei der erfolgreichen Umsetzung spielen könnte.

Zusätzlich wurden die Versuche von Herrn Süßmeier^[5] bezüglich der Verwendung von unterschiedlichen Lösemitteln wiederholt.

Tabelle 6: Verwendung unterschiedlicher Lösemittel.

Lösemittel	Reaktionszeit [h]	Temperatur [°C]	Edukt [%]	Produkt [%]
3-Picolin	24	143	100	0
Pyridin	24	143	100	0
DMF	24	143	100	0
Chinolin	24	143	100	0

Die Verwendung von unterschiedlichen Lösemitteln, wie in Tabelle 6 gezeigt, führte nicht zur Reaktion von **7**.

Die Erhöhung der Lösemittelmenge im Verhältnis zur Kupfer-Menge erzielte einen teilweisen Erfolg. Die diesbezüglichen Versuche zeigten, dass eine Erhöhung der Reaktionstemperatur zusätzlich einen positiven Beitrag zur Reaktion leistet. Es konnten, wie Tabelle 7 zu entnehmen ist, in einzelnen Versuchen Ausbeuten von **6** von maximal 10% erhalten werden.

Tabelle 7: Veränderung des Lösemittelvolumens und der Temperatur.

LM/KC [mL/mg]	PZ [h]	RKT [h]	T [°C]	P [%]
0.07	3 h, 85 °C	24	165	~0
0.1	3 h, 85 °C	24	165	~0
0.5	3 h, 85 °C	24	165	max 10%
0.7	3 h, 85 °C	24	165	max 10%

Legende:

LM/KC = Quotient Lösemittelvolumen zu Kupferkonzentration ; PZ = Präparationszeit; RKT = Reaktionszeit; T = Reaktionstemperaturen; E = Edukt; P = Produkt.

Die Ausbeuten schwankten schlecht reproduzierbar zwischen 0 und 10 Prozent. Trotz zahlreicher Versuche konnte keine stabile Ausbeute erreicht werden. Die Ausbeute lag in der Regel eher zwischen 1 und 5%. Des Weiteren gestaltet sich die Aufreinigung schwierig, da die großen Mengen an Lösemittel das einfache Aufarbeiten der Reaktion durch Ausfällen des Produkts **6** behinderte.

Zunächst musste erst ein Großteil des 3-Picolins destillativ entfernt werden. Anschließend konnte das Produkt durch Fällung in Wasser/HCl von der Reaktionslösung separiert werden. Weitere Versuche, durch die Erhöhung des Lösemittelvolumens die Ausbeute zu erhöhen und der Versuch die Ausbeute konstant bei über 40% zu erhalten blieben erfolglos.

Ein exemplarisches Beispiel:

Aus 200 mg MIMA (**7**) und der Verwendung von 600 mL 3-Picolin konnten im Durchschnitt nur 0-10 mg von **6** erhalten werden.

Zusammengefasst lässt sich sagen, dass die bisherigen Versuche die Reaktion durch den Zusatz von Additiven oder dem Ändern sämtlicher Reaktionsparameter reproduzierbar zu erreichen keinen Erfolg brachten.

2.3 Reaktion mit Kupfer-Salzen

Die vorangegangenen erfolglosen Versuche die Reaktion zu starten legen den Schluss nahe, dass es sich nicht um eine Verunreinigung durch Metalle oder sonstige Additive handelt.

Es bleiben also nur noch kupfereigene Komponenten die als Aktivatoren für die Reaktion zur Verfügung standen.

Die vermutlich bekannteste und häufigste kupfereigene „Verunreinigung“ ist der Grünspan^[8]. Es handelt sich hierbei um zum Teil basische Verbindungen aus Kupfercarbonat und anderen Salzen wie Kupfer(II)acetat das zum Beispiel bei der Reaktion von Kupfer mit Essigsäure entsteht. Oxidierende Säuren sind ebenfalls in der Lage Kupfer zu lösen bzw. das entsprechende Kupfersalz (z.B. Cu_2SO_4) zu bilden.

2.3.1 Reaktion mit Kupfer(II)-Salzen

Da sich laut Süßmeier und Blanke^{[5][4]} Kupfer(I)-Salze nicht für die Reaktion eignen, wurde zunächst eine Reaktion mit Cu(II)-Salzen versucht.

Es wurden, wie nachfolgend in Tabelle 8 zu sehen, folgende Cu(II)-Salze gewählt:

CuSO_4 , CuCl_2 , $\text{Cu}(\text{OAc})_2$

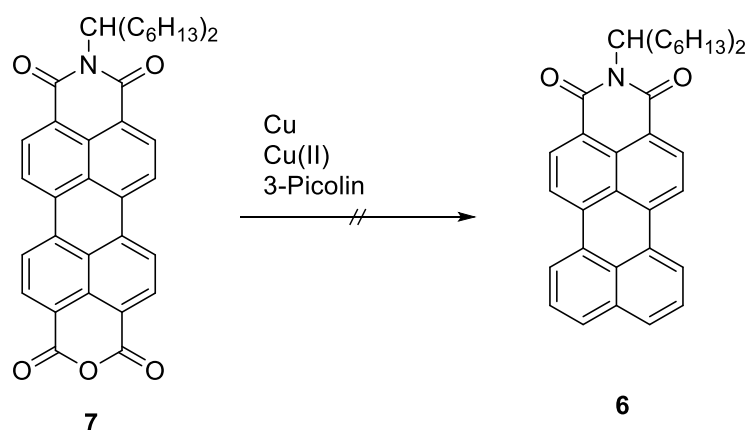


Abbildung 18: Schematische Darstellung der Reaktion von 7 mit Kupfer(II)-Verbindungen.

Tabelle 8: Reaktion von 7 mit Kupfer und Kupfer(II)-Verbindungen in 3-Picolin.

Kupferverbindung	Temperatur [°C]	Reaktionszeit	MIM [%]
CuCl_2	145	24	0
CuSO_4	145	24	0
Cu(OAc)_2	145	24	0

Die Reaktionen erbrachte, wie in Tabelle 8 zu sehen ist, nicht das gewünschte Produkt. Das Edukt konnte bei allen Versuchen vollständig zurück gewonnen werden.

2.3.2 Reaktion mit Kupfer(I)-Salzen

Kupfer(I)-Salze sind weniger geläufig als Kupfer(II)-Salze und entstehen oft nur als Zwischenprodukte. Sie sind Luft und Oxidationsempfindlich und bis auf einige Ausnahmen, in der Natur selten zu finden.

Eine dieser Ausnahmen bildet das Kupfer(I)oxid das für die braunen Belag an Kupferoberflächen verantwortlich ist.

CuCN stellt ebenfalls eine Ausnahme dar und wird bei diversen chemischen Reaktionen verwendet. Bei Synthese von Organocupraten zum Beispiel wird im Zuge eine Transmetallierungsreaktion Kupfer(I)cyanid mit Organolithium-Verbindungen umgesetzt.

Als Konsequenz wurde die Reaktion mit einem Kupfer(I)-Salz, in einem ersten Versuch mit CuCl durchgeführt. Bereits nach kurzer Zeit färbte sich der Ansatz durch das gelöste Kupfer(I)chlorid dunkelgrün. Eine dünnschichtchromatographische Prüfung zeigte, dass das Edukt fast vollständig umgesetzt wurde. Kurze Zeit später konnten die Entstehung des Produktes MIM (**6**) beobachtet werden.

Das Fortschreiten der Reaktion konnte im weiteren Verlauf mittels dünnschichtchromatographie bestätigt werden. Nach ca. 12 Stunden wurde eine vollständige Umsetzung des Edukts festgestellt.

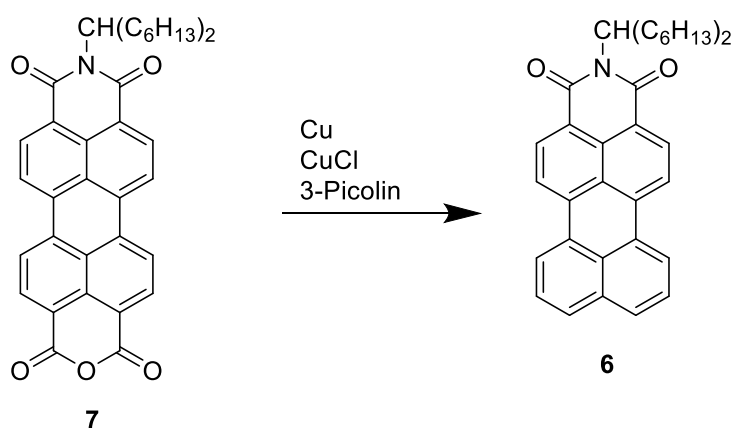


Abbildung 19: Schematische Darstellung der Reaktion mit CuCl.

Die spätere Aufreinigung und Analyse bestätigte das gewünschte Produkt das fast quantitativ entstanden war. Es konnten keine nennenswerten Anteile an Nebenprodukten festgestellt werden.

2.4 Ermittlung der Reaktionsbedingungen

Nach der erfolgreichen Synthese von MIM mit der Kupfer-Kupfer(I)-Kombination, im folgenden auch als **Kupferreagenz** bezeichnet, wurde die Reaktion in Bezug auf die optimalen Reaktionsbedingungen, den Mechanismus und weiteren Faktoren eingehend untersucht.

2.4.1 Reaktion von MIMA (7) in Abwesenheit von elementarem Kupfer

Es wurde versucht die Reaktion von **7** ohne die Anwesenheit von elementarem Kupfer zu erreichen. Es konnte keine Bildung des gewünschten Produkts festgestellt werden.

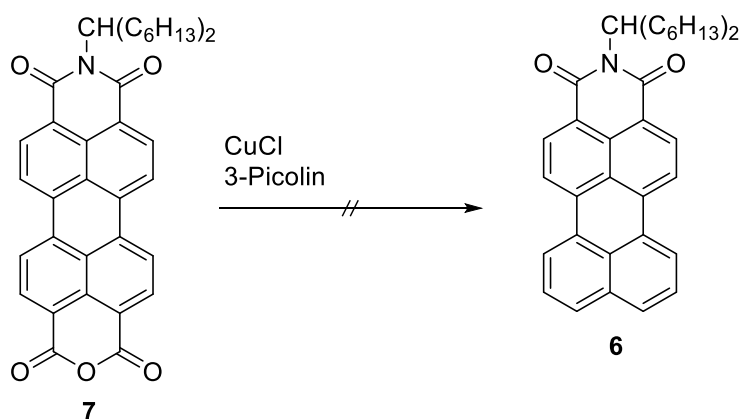


Abbildung 20: Schematische Darstellung der versuchten Reaktion von (7) ohne die Anwesenheit von elementarem Kupfer.

2.4.2 Reaktion mit anderen Kupfer(I)-Halogeniden

Der Versuch CuCl durch ein anderes Kupfer(I)-Halogenid wie zum Beispiel CuBr oder CuI zu ersetzen war nicht erfolgreich. Es konnte beobachtet werden, dass sich die Lösung nach der Zugabe des Kupfersalzes nicht verfärbte.

Dementsprechend wurde darauf geschlossen, dass für eine erfolgreiche Reaktion ein im verwendeten Lösemittel lösliches Kupfer(I)-Salz erforderlich ist.

Nachweislich nimmt die Löslichkeit in der Reihe von CuCl zu CuI ab^[9].



Zur Bestätigung unter anderem von Herrn Süßmeiers Untersuchungen^[5] wurde auch ein Test mit Cu/Cu₂O durchgeführt. Es konnte keine Reaktion von **7** festgestellt werden.

2.4.3 Kupfer(I)-Salze, Katalysatoren, Mediatoren oder Reaktanden

Da Kupfer(I) bisher im Überschuss zur Reaktionsmischung gegeben wurde, stellte sich nun die Frage, ob Kupfer(I) als Katalysator oder Reagenz wirkt. Zu diesem Zweck wurde eine Menge von 10 Molprozent CuCl zur Reaktion gegeben. Die Ausbeute von **6** verringert sich daraufhin auf wenige Prozent.

Das Einstellen der optimalen Konzentration zur Umsetzung erfolgte schrittweise wobei ein optimales Verhältnis von 4 Äquivalenten Cu(I) ermittelt werden konnte. Elementares Kupfer wurde im Überschuss zugegeben.

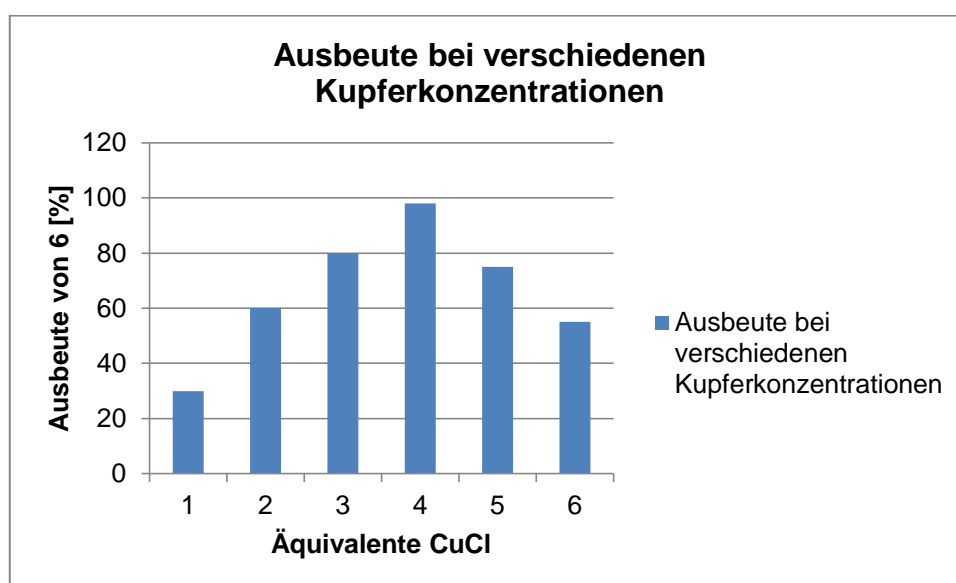


Abbildung 21: Kupfer(I)-Konzentration im Verhältnis zur Ausbeute von 6.

Es wurde ebenfalls ermittelt, inwiefern die Menge des elementaren Kupfers in der Reaktion von **7** eine Rolle spielt. Es wurde festgestellt, dass mindestens eine Konzentration von einem Äquivalent bezogen auf das Edukt eingesetzt werden muss um eine reproduzierbare Ausbeute von über 80% zu erhalten.

Tabelle 9: Zusammenfassung der Ergebnisse zu den Untersuchten Mengen Cu und Cu(I).

Menge Cu [Äquiv.]	Cu(I) [Äquiv.]	Menge Cu/Cu(I)	Ausbeute von 6 [%]
< 1	> 10	< 0.06	< 30 %
1	1	1	< 30 %
1	2	0.5	< 60 %
1	3	0.3	< 80 %
1	4	0.25	> 98 %
0.5	4	0,125	< 85 %
1.5	4	0.375	> 98 %

Die fast quantitative Umsetzung bei der Verwendung eines Verhältnisses 1:4 (Cu:Cu(I)), wie in Tabelle 9 zu sehen ist, lässt auf eine sehr effiziente Reaktion schließen. Die Menge an 3-Picolin wurde bei allen Versuchen großzügig gewählt.

2.4.4 Temperatureinfluss und Reaktionsdauer

Sowohl Reaktionsdauer als auch Reaktionstemperatur haben einen wesentlichen Einfluss auf den effizienten Verlauf der Reaktion. Eine Kombination aus höherer Temperatur bei kürzerer Reaktionsdauer hat sich, wie nachfolgend in Tabelle 10 zu sehen ist, als zielführend erwiesen.

Tabelle 10: Reaktionsdauer im Verhältnis zur Reaktionstemperatur

T [°C]	Reaktionsdauer [h]	Ausbeute [%]
145	12	~ 80
155	12	> 90
165	12	> 95
145	18	> 95
155	18	> 95
165	18	> 95

Eine Reaktionszeit von ca. 12 Stunden bei einer Temperatur von 155 bis 165 °C hat sich als optimale Kombination bewährt um reproduzierbare Ausbeuten von über 90% zu erzielen.

2.4.5 Einfluss der Reinheit der Edukte

Da MIMA (7) nur mit sehr viel Aufwand hoch rein zu bekommen ist stellt sich die Frage nach dem Einfluss der Reinheit des Edukts auf die Reaktion.

Es konnte nachgewiesen werden, dass bei der Verwendung von mehrfach säulenchromatografisch gereinigtem MIMA (7) reproduzierbare Ausbeuten von über 99% erzielt werden können. Es kann auch das weniger reine, nur einmal säulenchromatographisch aufgereinigte MIMA (7), verwendet werden. Die erzielbare Ausbeute beträgt in der Regel dann über 95%.

Kupfer und Kupfer(I) stehen kommerziell in nahezu beliebiger Reinheit zur Verfügung. Das Gemisch aus Kupfer und Kupfer(I), im Folgenden auch **Kupferreagenz (1:4, Cu:CuCl)** genannt kann auch wie folgt hergestellt werden.

Kupferpulver, im Überschuss verwendet, wird in wenig 2 M HCl angelöst und anschließend wieder bei über 100 °C getrocknet.

Das daraus resultierende getrocknete Gemisch aus Kupfer, Kupfer(I) und Kupfer(II)-Verbindungen kann ebenfalls als Reagenz zur Umsetzung verwendet werden. Es ist

also davon auszugehen, dass die Reinheit des verwendeten Kupferreagenz von nachrangiger Bedeutung ist so lange Kupfer(0) und Kupfer(I) vorhanden ist.

2.4.6 Einfluss der Lösemittel auf die Reaktion

Nach Süßmeier^[5], kann die Reaktion nur in 3-Picolin mit akzeptablen Ausbeuten durchgeführt werden. Aufgrund der neuen Ergebnisse wurden sämtlichen Literaturangaben einer eingehenden Prüfung unterzogen und mit der gefundenen Kupfer-Kombination erneut untersucht wie nachfolgend in Tabelle 11 und 12 zu sehen ist.

Süßmeier kam zu folgenden Ergebnissen^[5]:

Tabelle 11: Ergebnisse der Reaktion in unterschiedlichen Lösemitteln. Die Reaktionszeit wurde wie von Süßmeier durchgeführt gewählt^[5].

Lösemittel	Reaktionstemperatur [°C]	Ausbeute MIM (6) [%]
3-Picolin	143	65
4-Picolin	150	17
2-Picolin	120	0
Chinolin	190	42

Es konnte im Folgenden gezeigt werden, dass die Reaktion in erster Linie von der Löslichkeit des Kupfer(I)–Salzes bzw. eines möglichen davon abgeleiteten Komplexes abhängt. Sofern eine ausreichende Löslichkeit besteht ist die Natur des Lösemittels von zweitrangiger Bedeutung.

Tabelle 12: Verwendungen unterschiedlicher Lösemittel mit dem Kupfer-Reagenz.

Lösemittel	Ausbeute MIM (6) [%]
3-Picolin	> 95
Pyridin	> 95
2,6-Lutidin	> 80
2,5-Lutidin	> 80
Toluol	0
Toluol + 3-Picolin (10/1)	> 60
Phenol	0
Piperidin	0
TEA	0
Imidazol	0

Es wurde festgestellt dass zwar unterschiedliche Lösemittel, sofern die Randbedingungen erfüllt sind, die Reaktion und die daraus resultierende Ausbeute zwar beeinflussen die Ausbeute aber immer über 80% beträgt.

Die Verwendung eines ungeeigneten Lösemittels mit einem geringen Zusatz von 3-Picolin erzielte trotz allem noch eine Ausbeute von über 60%.

Der entscheidende Effekt des Lösemittels liegt hierbei in der Eigenschaft, in diesem Fall, das CuCl oder eine anderen Kupfer(I)-Verbindung zu lösen. Eine mögliche Erklärung lässt sich aus dem HSAB-Konzept des Chemikers Ralph G. Pearson^[10] ableiten.

Cu^+ ist nach dem Säure-Base-Begriff von Lewis eine schwache Säure. 3-Picolin, Pyridin und Lutidin werden als schwache Basen klassifiziert. Reaktionen unter schwachen Basen und schwachen Säuren und Basen bilden hierbei stabile Verbindungen und werden im Vergleich zu schwachen und starken paaren bevorzugt.

TEA und Piperidin sind nach dem HSAB-Konzept als harte bis mittlere Basen klassifiziert und daher nicht besonders gut geeignet um Cu^+ -Salze in Lösung zu halten. Das Phenolat-Anion ist ebenfalls als harte Base klassifiziert. Toluol bietet keine geeignete Koordinationsstelle um das freiwerdende Cu^+ -Ion zu koordinieren.

Versuche die Umsetzung mit *N*-protonenhaltigen Basen wie zum Beispiel Piperidin oder Imidazol waren nicht erfolgreich. Es konnte fast das gesamte Edukt zurück gewonnen werden. Den bisher vorgestellten Ergebnissen entsprechend wird vermutlich ein freies Elektronenpaar eines tertiären Amins zur Koordination der Kuper(I)-Spezies unbedingt erforderlich sein.

In folgendem wurde, trotz der teils positiven Versuche mit anderen Lösemitteln, weiterhin mit 3-Picolin, mit dem die besten Ergebnisse erzielt wurden, gearbeitet.

Die Maßgebenden Vorteile von 3-Picolin sind seine geringe Toxizität so wie die einfache Handhabung bei der Aufarbeitung. Mit einem Siedepunkt von 144°C bietet es sich ebenfalls als optimales Lösemittel an.

2.4.7 Einfluss der Lösemittelmenge, der Vorbehandlung des Kupfers und weitere Reaktionsbedingungen

Versuche, die Menge des verwendeten 3-Picolins zu reduzieren haben gezeigt, dass unterhalb einer Mindestkonzentration die Bildung von Nebenprodukte begünstigt wird.

Eine großzügig bemessene Lösemittelmenge begünstigt auf der anderen Seite eine vollständige und selektive Umsetzung zu dem gewünschten Produkt. Als optimale Menge an Lösemittel wurden mindestens 15 mL auf 100 mg Edukt, abhängig von der Molmasse des Edukts, ermittelt. In manchen Fällen, zum Beispiel bei der Anwesenheit von weiteren funktionellen Gruppen die durch das Reagenz nicht beeinträchtigt werden sollen, ist es notwendig die optimale Menge an Lösemittel in Vorversuchen zu ermitteln.

Die durchgeführten Versuche haben ergeben, dass eine konditionierende Behandlung des Kupfer-Reagenzes mit 3-Picolin bei 85 °C über 3 Stunden nicht erforderlich ist. Alle Reaktanden können problemlos vor Beginn der Reaktion zusammen gegeben und anschließend auf Reaktionstemperatur gebracht werden.

2.4.8 Reaktion unter Schutzgas

In allen bisherigen Publikationen wird eine Reaktion von **7** unter Luftausschluss für eine erfolgreiche Reaktion vorausgesetzt.

Versuche haben gezeigt, dass es nicht notwendig ist die Reaktion unter Luftausschluss durchzuführen. Eine Umsetzung unter semi-inerten Bedingungen kann trotzdem empfohlen werden. Es konnte beobachtet werden, dass die Reaktion unter Schutzgas eine teilweise Zersetzung des 3-Picolins bei langer Reaktionsdauer (> 12 h) durch Lufteinfluss verhindert. Versuche ohne Schutzgas mit langen Reaktionszeiten (> 12 h) haben gezeigt, dass die Ausbeute geringfügig schlechter wird.

2.5 Reaktion bei niedrigen Temperaturen

Süßmeier hat nachgewiesen, dass die Reaktion in zwei Schritten erfolgt. Zunächst die Reaktion zur Monosäure und die anschließende, Reaktion zu MIM (**6**). Süßmeier erhielt das Zwischenprodukt **8** durch den Abbruch der Reaktion nach 1.5 Stunden. Nach Süßmeier konnte nach 1.5 Stunden eine Ausbeute von ~62% von **8** erhalten werden. Zusätzlich zu weiteren Nebenprodukten war auch **6** schon entstanden.

Bei der Verwendung des Kupferreagenzes konnte beobachtet werden, dass vor der Entstehung des Produktes, augenscheinlich fast quantitativ, ebenfalls ein Zwischenprodukt gebildet wird. Laut Süßmeier, handelt es sich dabei um die MIM-Monosäure (**8**) die anschließend im Verlauf der Reaktion zum gewünschten Produkt **6** decarboxyliert wird.

Nach den bisherigen Erkenntnissen gestaltet sich die Reaktion wie in Abbildung 22 dargestellt.

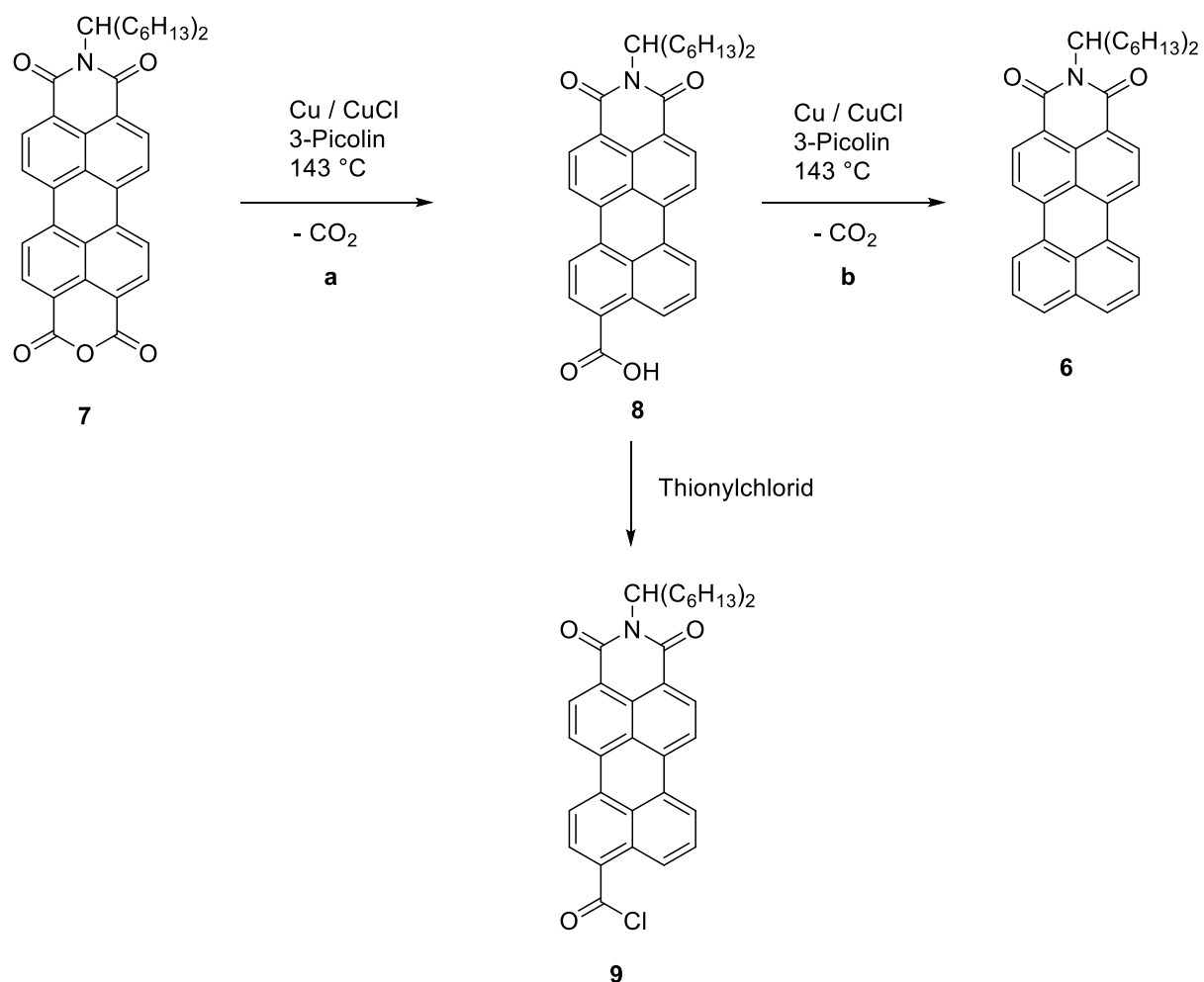


Abbildung 22: Schematische Darstellung der Reaktion nach Süßmeier ergänzt durch die bisher erhaltenen Erkenntnisse.

Der erste Reaktionsschritt **a** ist die Bildung der MIM-Monosäure (**8**) gefolgt von einer Decarboxylierung **b** zum gewünschten Produkt **6**.

2.5.1 Direkte Synthese der MIM-Monosäure (8)

Es wurde versucht die MIM-Monosäure (8) direkt zu synthetisieren und zu isolieren. Die Reaktion wurde nach ca. 3 h gestoppt, und die resultierenden Produkte analysiert. Es konnte, wie von Süßmeier beschrieben, sowohl die MIM-Monosäure (8) als auch bereits entstandenes MIM (6) nachgewiesen werden.

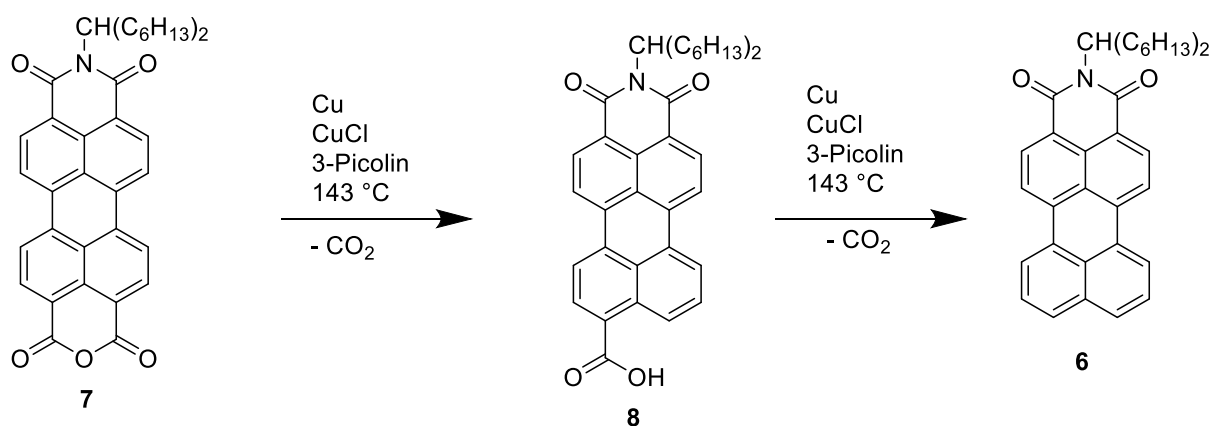


Abbildung 23: Reaktionsabbruch nach 3 h. Resultierende Produkte.

Da davon ausgegangen wurde, dass es sich bei dem zweiten Schritt um eine thermisch induzierte aber eventuell durch Kupfer/Kupfer(I) katalysierte Reaktion handelt, wurde die Reaktionstemperatur gesenkt, um eine Decarboxylierung möglichst unwahrscheinlich zu machen.

Zunächst wurde die Temperatur auf 100 °C gesenkt. Nach 3 h Reaktionszeit konnte eine fast vollständige Umsetzung zur MIM-Monosäure (8) beobachtet werden. Ein kleiner Teil wurde dennoch bereits zu MIM (6) decarboxyliert.

Eine weitere Senkung der Temperatur auf unter 90 °C ermöglichte die Synthese der MIM-Monosäure (8) in nahezu quantitativer Ausbeute wie in Abbildung 24 dargestellt ist.

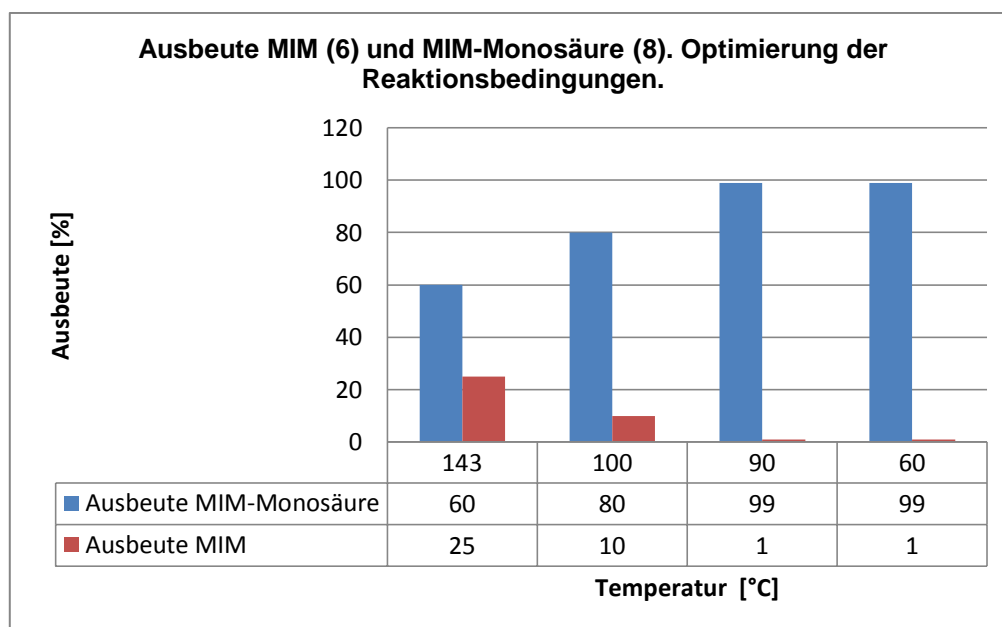


Abbildung 24: Schematische Darstellung der Ausbeuten von (8) und (6) bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen.

Die nachfolgende Tabelle 13 verdeutlicht die Temperatur/Ausbeute-Relation.

Tabelle 13: Produktverhältnis nach 3 h Reaktionszeit.

Temperatur [°C]	Ausbeute 8 [%]	Ausbeute 6 [%]
143	> 60	25
100	> 80	< 10
90	> 99	< 1
60 (48 h)	> 99	< 1

Es konnte festgestellt werden, dass sogar eine Reaktion bei 60 °C bei hinreichend langer Reaktionszeit zu einer quantitativen Ausbeute führt.

Um die MIM-Monosäure (8) eindeutig als Zwischenstufe der Gesamtreaktion identifizieren zu können wurde geprüft ob durch die Erhöhung der Temperatur MIM-Monosäure (8) zu MIM (6) decarboxyliert werden kann.

Wird das Reaktionsgemisch nach der Reaktion zu MIM-Monosäure (8) auf 155 °C erhitzt, so ist eine vollständige Umsetzung der MIM-Monosäure (8) zu MIM (6) zu

beobachten. Die Isolierung durch eine chromatographische Aufreinigung von **8** und die anschließende Umsetzung mit Kupfer bei 155°C in 3-Picolin resultierte ebenfalls in einer fast quantitativen Ausbeute von **6**.

Ein großer Vorteil der vollständigen, quantitativen Umsetzung von MIMA (**7**) zur MIM-Monosäure (**8**) ist die einfache Aufreinigung des Produktes. Während MIM (**6**) in Chloroform gut löslich und säulenchromatographisch sehr gut zu reinigen ist, ist die MIM-Monosäure (**8**) wenn sie einmal als „Feststoff“ vorliegt, in den meisten Lösemitteln nur schwer in Lösung zu bringen, was in einer schlechten Chromatographierbarkeit resultiert. Um dennoch MIM-Monosäure (**8**) zur weiteren Synthese zu erhalten, wurde eine Variante entwickelt die in einem Späteren Teil dieser Arbeit noch näher erläutert wird.

Eine Reaktion bei 60 °C und die nachfolgende Decarboxylierung bei > 100°C legt nahe, dass es sich bei dem ersten Schritt der Reaktion nicht um eine Decarboxylierung handeln kann. Das vorliegende System ermöglicht eine Abspaltung der Carboxylfunktion an elektronenreichen aromatischen Systemen bei sehr niedrigen Temperaturen ohne einen aufwendigen Katalysator.

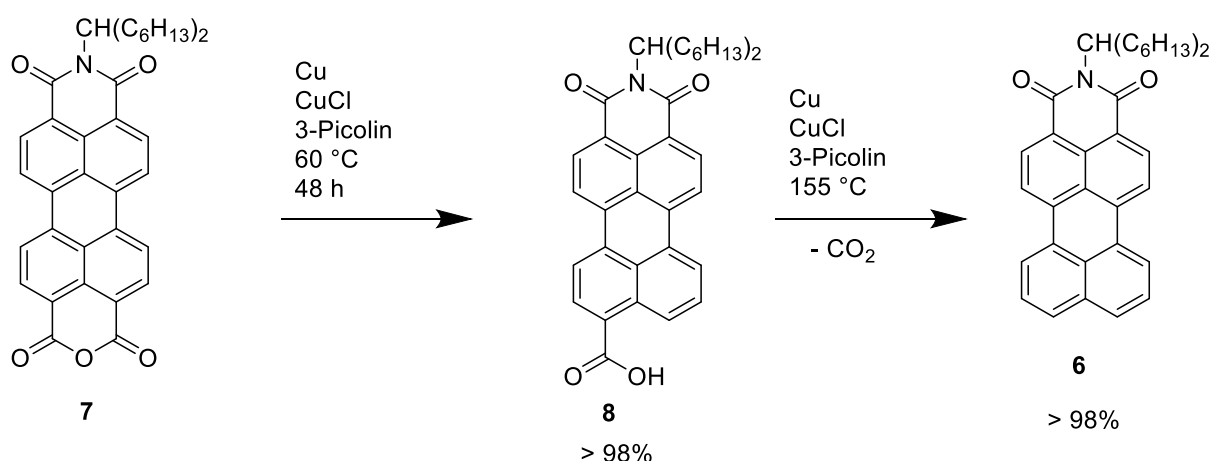


Abbildung 25: Schematische Darstellung der Reaktion vom MIMA (**7**) zu MIM (**6**) in zwei Schritten.

Die Ergebnisse der Untersuchungen lassen nur einen plausiblen Schluss zu. Es wird vermutet, dass es sich bei der ersten Reaktion nicht um eine Decarboxylierung sondern um eine Decarbonylierung handelt.

2.6 Reaktion erster oder zweiter Ordnung

Süßmeier identifizierte die Reaktion von **7** zu **8** in seiner Arbeit als eine Reaktion erster Ordnung^[5]. Die bisher vorgestellten Ergebnisse bestätigen das Ergebnis. Die vorliegende „Gesamtreaktion“ zu **6** kann durch zwei aufeinanderfolgende, voneinander unabhängige, Reaktionen erklärt werden. Um die Reaktionen klar getrennt voneinander untersuchen zu können wurden weitere Versuche mit den separaten „Teilreaktionen“ durchgeführt.

Die erste Reaktion vom MIMA (**7**) zur MIM-Monosäure (**8**) benötigt sowohl elementares Kupfer als auch Kupfer(I) für eine erfolgreiche Umsetzung. Eine Reaktion von **7** mit Kupfer(I) ohne die Zugabe von elementarem Kupfer war, wie in Abbildung 26 zu sehen ist, nicht erfolgreich.

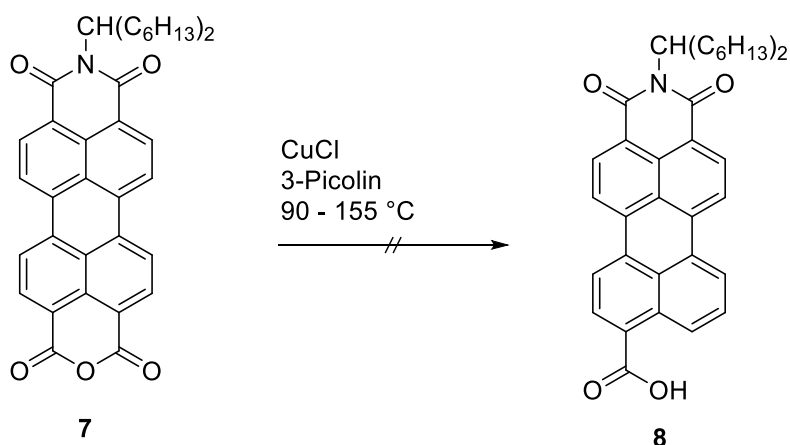


Abbildung 26: Schematische Darstellung der Reaktion von MIMA (**7**) zur MIM-Monosäure (**8**) ohne Elementares Kupfer.

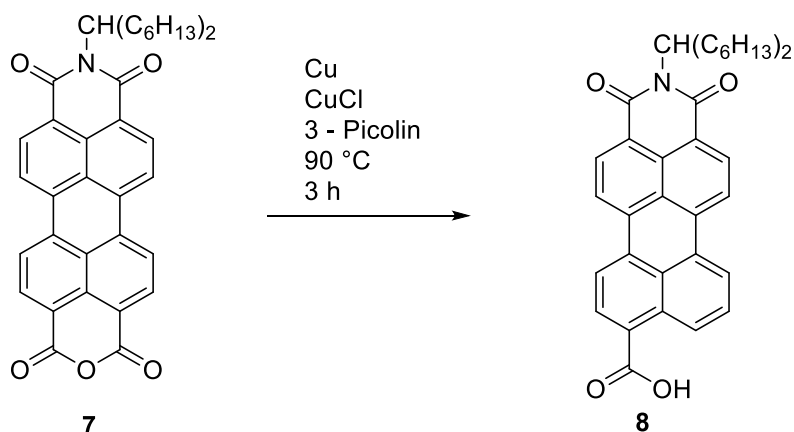


Abbildung 27: Vermutete Reaktion von 7 zu 8.

Zusammenfassend kann also festgestellt werden, dass die Reaktion von **7** zu **8** mit der Verwendung der beiden Kupferspezies und 3-Picolin bei 80 bis 90°C über drei Stunden quantitativ erfolgt. Die eingestellten Reaktionsbedingungen ermöglichen eine Darstellung der MIM-Monosäure (**8**) ohne die nennenswerte Bildung von Nebenprodukten. Die Weiterreaktion von MIM-Monosäure (**8**) zu MIM (**6**) kann durch Einstellen der Reaktionstemperatur verhindert werden.

Die Reaktion kann also de facto als eigenständige Reaktion betrachtet werden.

In folgendem wird von einer Decarbonylierung im ersten Schritt der Reaktion ausgegangen. Die bisherigen Ergebnisse weisen darauf hin, dass es sich im ersten Reaktionsschritt von **7** zu **8** nicht um eine Decarboxylierung handelt. Nachfolgend in Abbildung 28 ist der vermutete Reaktionsverlauf dargestellt.

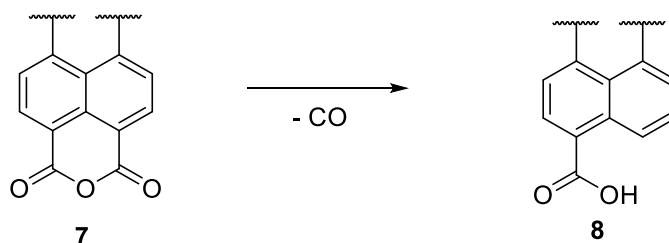


Abbildung 28: Vermutete Decarbonylierung der Anhydrid-Funktion von (7).

Es wurde untersucht ob der zweite Teil der Reaktion von **7** zu **6**, mutmaßlich die Decarboxylierung, ebenfalls nur unter den für die Decarbonylierung geltenden Reaktionsbedingungen durchgeführt werden kann. Eine Umsetzung von **8** ohne elementares Kupfer war nicht erfolgreich.

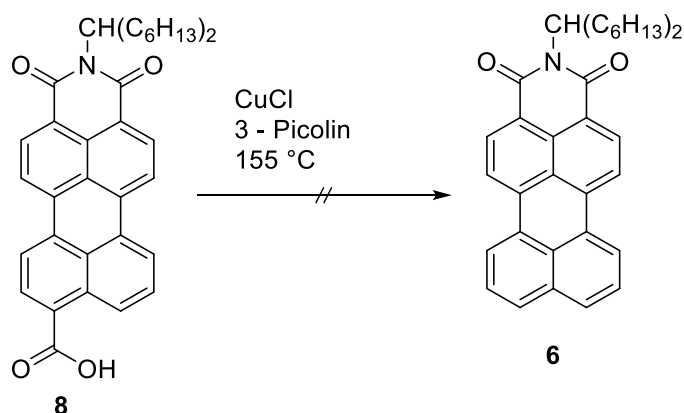


Abbildung 29: Darstellung der Reaktion von **8** zu **6** ohne Kupfer(0).

Es konnte aber festgestellt werden, dass für die erfolgreiche Reaktion kein Kupfer(I) erforderlich ist. Die Reaktion wird bereits durch die alleinige Anwesenheit von elementarem Kupfer „katalysiert“.

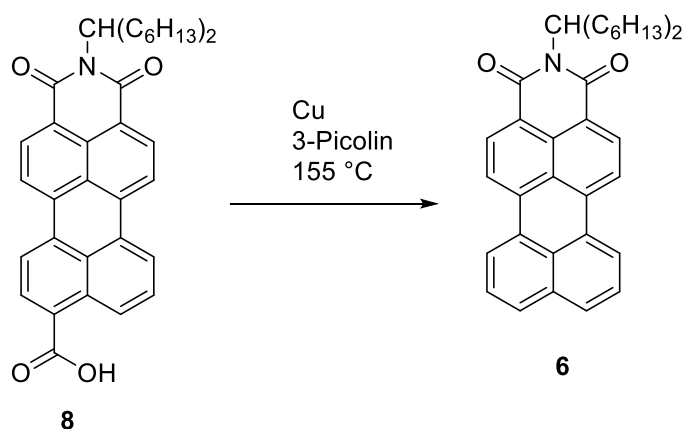


Abbildung 30: Darstellung der kupferkatalysierten Decarboxylierung von **8**.

Es handelt sich hierbei mutmaßlich um eine grundsätzlich bekannte aber stark beschleunigte Decarboxylierung aromatischer Systeme durch den Zusatz von Kupferverbindungen wie bereits an zahlreichen Beispielen in der Literatur beschrieben wurde^[11].

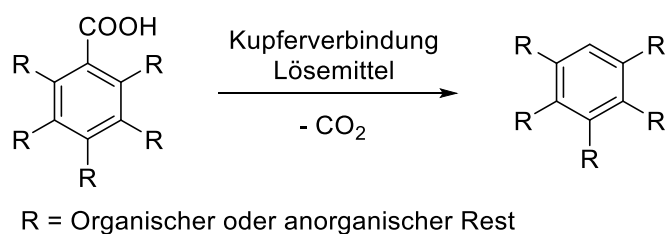


Abbildung 31: Darstellung bereits beschriebener Decarboxylierungsreaktionen^[11].

Trotz der grundsätzlichen Bekanntheit der Reaktion ist nach wie vor die Temperatur, bei der die Decarboxylierung unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen von statten geht, bisher einzigartig. So konnte bereit ab einer Temperatur von 100°C eine Decarboxylierung des aromatischen Systems von **8** beobachtet werden.

2.7 Reaktion von 7 zu 8, Decarbonylierung oder Decarboxylierung

Eine Decarbonylierung gefolgt von einer Decarboxylierung, wie vermutet, ohne nennenswerte Nebenprodukte ist bisher kaum bekannt. Des Weiteren erfolgen Decarbonylierungen bisher im Allgemeinen durch ausgewählte Katalysatoren. Eine Decarbonylierung aromatischer Anhydride bei annähernd gleichen Bedingungen ist bisher nicht literaturbekannt.

Um einen besseren Einblick in das Reaktionsgeschehen zu erhalten wurde zunächst ermittelt ob während der gesamten Reaktion tatsächlich zu irgendeinem Zeitpunkt CO_2 frei wird. Zunächst erfolgte eine qualitative Prüfung mit Hilfe von Kalkwasser. Eine eindeutige Trübung während der Reaktion erbrachte den Nachweis für die Entstehung von CO_2 .

Die quantitative Bestimmung des freiwerdenden CO_2 gestaltet sich schwierig. Hilfsweise wurde auf die Methode zurückgegriffen die auch Herr Süßmeier verwendete^[5].

Natronkalk ist eine Mischung aus unterschiedlichen Komponenten die CO_2 effektiv binden können.

Verwendete Zusammensetzung:

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ (~75%), H_2O (~20%), NaOH (~3%), KOH (~1%)

Die quantitative, gravimetrische Bestimmung von CO_2 erfolgte auf Basis einer doppelten, und einer einfachen „Decarboxylierung“ von 200 mg MIMA.

Berechnet:

200.0 mg MIMA entspricht 34.86 mmol.

Daraus folgen:

15.34 mg CO_2 bei einer einfachen Decarboxylierung

30.68 mg CO_2 bei einer doppelten Decarboxylierung

Gefunden, Mittelwert aus 4 durchgeführten Bestimmungen:

~ 25 mg CO₂

Ausgehend von einer einfachen Decarboxylierung liegt der gemessene Wert bei über 163 % der erwarteten CO₂ Menge.

Ausgehend von einer doppelten Decarboxylierung liegt der Wert bei 81% der erwarteten CO₂ Menge.

2001 ermittelte F. Süßmeier experimentell einen ähnlichen Wert von 79% bei einer Reaktion von 1.5 h^[5].

Eine mögliche Erklärung für die Abweichungen von den theoretisch erwarteten 100% gleichgültig von welcher Theorie ausgegangen wird, ist die Annahme einer Decarbonylierung gefolgt von einer Decarboxylierung.

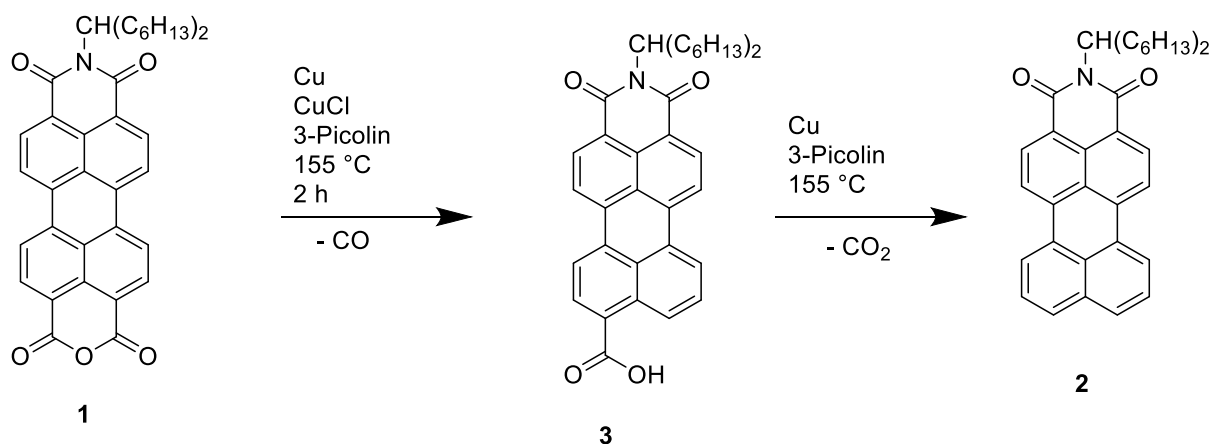


Abbildung 32: Schematische Darstellung der Reaktion ausgehend von einer Decarbonylierung von 7 gefolgt von einer Decarboxylierung von 8.

Abbildung 32 zeigt den vermuteten Reaktionsverlauf.

Hierbei würde folgender Wert erwartet:

1 Äquiv. CO = 9.76 mg

1 Äquiv. CO₂ = 15.34 mg

Gesamt: 25.1 mg

Dieser Wert deckt sich nahezu exakt den experimentell bestimmten Werten. Der gemessene Wert deckt sich ebenfalls mit den Ergebnissen von Süßmeier^[5].

Gefunden: 79% CO₂

F. Süßmeier interpretiert das Ergebnis mit der nicht vollständig durchgeführten Reaktion^[5]. Die angewendete Methode zur Bestimmung der CO₂ Entwicklung scheint hinreichend genau da die ermittelten Mengen an CO₂ sowohl eine einfache, als auch eine doppelte Decarboxylierung ausschließt. Ein Nachweis des entstehenden Kohlenmonoxids auf Infrarotspektroskopischen Weg war nicht erfolgreich. Durch die zahlreichen Stör-Schwingungen der 3-Picolin/Cu(I)/MIMA Lösung konnte eine CO-Schwingung nicht eindeutig identifiziert werden.

2.7.1 Rolle des elementaren Kupfers in der Reaktion

Wie bereits umfassend dargelegt, wirkt Kupfer(I) in der Reaktion von **7** nicht als Katalysator sondern wird verbraucht. Da Kupfer in den vorangegangenen Versuchen immer im leichten Überschuss aber mindestens in der Menge von einem Äquivalent bezogen auf das Edukt zugegeben wurde, stellt sich die Frage nach der Bedeutung des Kupfers in der Reaktion.

Im zweiten Reaktionsschritt ist lediglich elementares Kupfer erforderlich.

In wie fern die Beschaffenheit des Kupfers eine Rolle für die Reaktion spielt ist hier geklärt worden.

Folgende Kupfermaterialien (Tabelle 14) wurden untersucht:

Tabelle 14: Verwendete Kupfermaterialien.

Korngröße	Herkunft	Reinheit [%]
Klein	Acros	99
Mittel	Acros	99
Groß	Fischer	99
Kupferdraht, rein	Acros	99
Kupferdraht, Elektrischer Leiter	Elektrohandel	Unbekannt
Flakes	Fischer	Unbekannt

Es konnte festgestellt werden, dass auch ein einfacher Kupferdraht sowohl rein, als auch ein elektrischer Leiter die Reaktion von **7** nach **6** ermöglicht und mangelnde Reinheit die Reaktion nicht negativ beeinträchtigt. Es kann jede beliebige Kupferquelle verwendet werden, die Reinheit ist dabei nicht maßgebend.

Die Verwendung von „Kupferstücken“ hat sich bewährt, da die Aufarbeitung der Reaktionsmischung nach der Beendigung der Reaktion durch mechanisches Entfernen des Materials wesentlich vereinfacht wird.

Folgendes Schema stellt die bisher gesammelten Ergebnisse zusammenfassend dar.

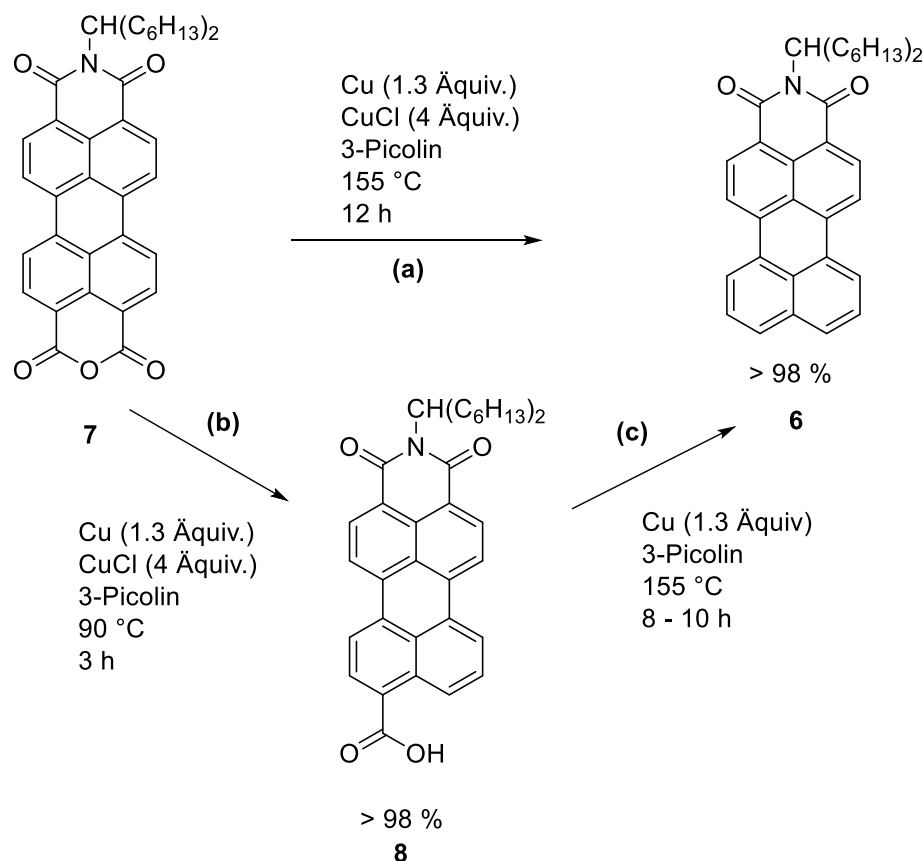


Abbildung 33: Schematische Übersicht über die bisher gewonnen Erkenntnisse des Reaktionsverlaufes von 7 zu 6.

Die Reaktion des Edukts **7** kann, fast quantitativ, durch die Reaktionsbedingungen (a) direkt zum Endprodukt **6** gesteuert werden. Alternativ kann, fast quantitativ, über den Weg (b) zunächst die MIM-Monosäure (**8**) synthetisiert werden. Wahlweise kann die MIM-Monosäure (**8**) nun isoliert oder in Schritt (c) ebenfalls zum Produkt MIM (**6**) umgesetzt werden.

Egal bei welchem Schritt, **a**, **b** oder **c** kann Kupfer in beliebiger Form und Reinheit gewählt werden kann. Weder bei der Verwendung als Pulver noch bei der Verwendung von Kupferdrähten oder Stücken ist eine Einhaltung der Stöchiometrie erforderlich. Es sind lediglich Mindestmengen erforderlich um eine erfolgreiche und vollständige Umsetzung zu erreichen.

Rein optisch geht Kupfer unverändert aus der Reaktion hervor. Ein Auswiegen hat belegt, dass keine nennenswerte Veränderung des Kupfers erfolgt. Im verunreinigten 3-Picolin ist eine Trübung des Metalls zu erkennen.

2.8 Reaktion unter inerten Bedingungen

Ein wesentlicher Faktor bei der Reaktion ist das beschriebene, inerte, Arbeiten. Es konnte nachgewiesen werden, dass ein inertes Arbeiten nicht zwingend erforderlich ist.

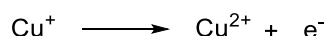
Es kann dennoch empfohlen werden, die Reaktionen unter Luftausschluss durchzuführen, da bei den vorliegenden Temperaturen ein Abbau des Lösemittels, je nach Reaktionsdauer, zu Ausbeuteverlusten durch das entstehende, komplexe, Reaktionsgemisch führen kann. Des Weiteren sollte darauf geachtet werden, dass nicht zu viel Wasser in die Reaktionsmischungen gelangt, da sonst durch mangelnde Löslichkeit die Reaktion inhibiert wird.

Vor allem bei der Durchführung der Reaktion bei über 150 °C und einer längeren Reaktionszeit als 12 Stunden wird dementsprechend die Verwendung von Schutzgas empfohlen. Hierbei sind Stickstoff als Schutzgas und semiinerte Bedingungen ausreichend. Ein Ausheizen der Reaktionsgefäße oder der strenge Ausschluss von Wasser ist weder erforderlich noch zielführend da eine geringe Menge Wasser, wie im folgenden dargestellt wird, für die Reaktion benötigt wird.

2.9 Diskussion der vorgeschlagenen Mechanismen der Decarbonylierung

Wie bereits erwähnt, sind Decarbonylierungen in der organischen Chemie bekannt. Eine Decarbonylierung mit Ausbeuten höher als 98% ohne nennenswerte Bildung von Nebenprodukten ist bemerkenswert.

Eine besondere Bedeutung muss bei der Theorie zum Reaktionsmechanismus von **7** zu **8** auf die notwendigen 4 Äquivalente Kupfer(I) gelegt werden. Da die Kupferverbindung nicht als Katalysator wirkt sondern verbraucht wird, spielen vermutlich das vom Kupfer(I) zu Verfügung gestellte Elektron eine wesentliche Rolle.



Wie in Abbildung 34 zu sehen ist, werden für die Reaktion von **7** zu **6** sowohl Protonen (grün) als auch Elektronen benötigt.

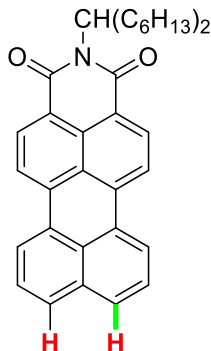


Abbildung 34: Abbildung zu den neu eingeführten Protonen (rot)

Im Wesentlichen kann man den Ablauf der Reaktion auf der Basis von zwei Mechanismen erklären.

Eine Möglichkeit besteht darin, dass sich **7** an das elementare Kupfer anlagert das dann als Elektronenüberträger der durch das Kupfer(I) bereitgestellten Elektronen fungiert. Hierbei ist es schwierig eine Aussage über die Natur der Kupfer(0)/Kupfer(I)-Verbindung in 3-Picolin zu treffen.

Die zweite Theorie besagt, dass sich ein intermediärer Komplex aus Kupfer/Kupfer(I) oder nur Kupfer(I) bzw. Kupfer(0) und Edukt bildet, der dann die entsprechenden Reaktionsabläufe ermöglicht. Hierbei könnten intermediär Organocuprate gebildet werden. Zu keiner Zeit, auch bei der Reaktion zu (8) bei 90 °C konnten Organocuprate isoliert und nachgewiesen werden. Wahrscheinlich wird Kupfer(I) in jedem Fall einen Komplex mit oder ohne der verfügbaren Aminen als Liganden bilden um das aus der Anhydrid Funktion herausgelöste Kohlenmonoxyd aufzunehmen und zu binden.

Es ist bekannt, dass Kupferkomplexe in der Lage sind CO zu lösen bzw. intermediär zu binden. Ein Beispiel hierfür ist der Kupferkomplex $\text{Cu}(\text{CO})\text{Cl}$ ^[12].

Möglich ist ebenfalls die Bildung eines tetraedrischen Tetraminkomplex aus Cu(I) und 3-Picolin als Liganden. Hierbei wäre es denkbar, dass im Verlauf der Reaktion das Kohlenmonoxid ein Amin als Ligand temporär ersetzt^[13].

Eine genaue Diskussion des Reaktionsmechanismus wäre an dieser Stelle spekulativ. Es wurden zahlreiche Versuche unternommen den Reaktionsmechanismus aufzuklären. Es konnte zwar eine Theorie aus den erhaltenen Ergebnissen abgeleitet werden aber keine endgültige Aussage über den Mechanismus getroffen werden.

Die Frage, wann Elektronen für die Reaktion benötigt werden, kann an dieser Stelle nicht beantwortet werden. Sicher ist, dass die Decarbonylierung unverzüglich nach Erreichen der Reaktionstemperatur startet. Das bedeutet die Reaktion beginnt bereits bei ~60 °C. Eine Erklärung für die Notwendigkeit der Anwesenheit von elementarem Kupfer ist eine Reaktion an der Kupferoberfläche.

Kupfer hat, wie bekannt, eine hohe Affinität zum Sauerstoff. Wie unschwer an der Kupferoxid-Bildung an Kupferoberflächen zu erkennen ist



Es ist denkbar, dass sich die Sauerstoffe der Ketofunktionen an der Oberfläche anlagern und somit eine leichtere Abspaltung des Kohlenmonoxids erleichtern. Abbildung 35 zeigt einen Vorschlag für den Reaktionsmechanismus an der Kupferoberfläche.

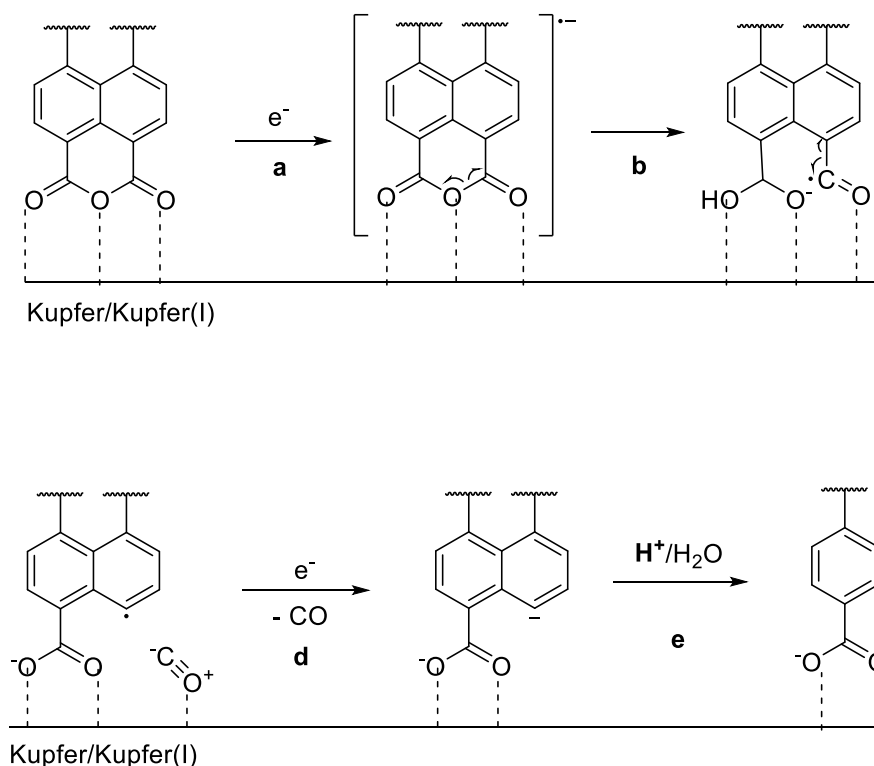


Abbildung 35: Vorschlag für den Mechanismus der Decarbonylierung von 7 auf der Kupferoberfläche.

Es wird davon ausgegangen, dass die gesamte Reaktion auf der Kupferoberfläche stattfindet. Zunächst wird ein Elektron auf **7** übertragen (a). Eine CO-Bindung des Anhydrids bricht daraufhin in Schritt **b**. In Schritt **d** kommt es zu einer Abspaltung von CO. Zurück bleibt ein durch die Kupferoberfläche stabilisiertes Phenylradikal. Ein weiteres Elektron wird in Schritt **d** übertragen. Es kommt zu einer negativen Ladung des Systems in *peri*-Position. Durch das sich in der Reaktionslösung bereits befindliche Restwasser wird ein Proton übertragen. Sämtliche Zwischenprodukte können in jedem Schritt gut über das vorhandene π -System stabilisiert werden. Ob bereits nach Schritt **d** ein Proton übertragen wird konnte nicht abschließend geklärt werden. Möglich ist auch eine Protonenübertragung beim Aufarbeiten der Reaktion mit verdünnter HCl-Lösung.

Der vorgeschlagene Mechanismus erfordert sowohl die Anwesenheit von elementarem Kupfer als auch von Kupfer(I). Hinzu kommt, dass die

Elektronenübertragung vom Kupfer(I) direkt über das Kupfer erfolgen kann. Kupfer fungiert dabei als „Leiter“. Allgemein bekannt ist, dass sich aromatische Verbindungen gerne auf Metalloberfläche, mit dem gesamten konjugierten π -System, anlagern. Es ist dementsprechend plausibel, dass sich das gesamte Molekül während der Reaktion auf der Metalloberfläche befindet. Die dadurch destabilisierten Bindungen der Anhydridfunktion wären in diesem Fall ebenfalls einfacher zu brechen.

Die mögliche Verwendung von Kupferdrähten und Kupferstücken spricht zusätzlich für eine Reaktion an der Kupferoberfläche.

Die Frage, wie genau sich Kohlenmonoxid aus der Reaktion herauslöst konnte nicht abschließend geklärt werden. Eine Identifikation möglicher Komplexe mittels IR-Spektroskopischen Methoden war nicht erfolgreich. UV/VIS-Spektroskopische Ergebnisse waren ebenfalls nicht aussagekräftig.

Für eine elektrochemische Reaktion spricht ebenfalls das Ablaufen bei niedrigen Temperaturen. Um die Elektronen an das System weiter zu geben bedarf es des Kontaktes mit dem elementaren Kupfer. Eine Komplexierung, die erst ab einer bestimmten Temperatur stattfindet, ist zwar theoretisch möglich aber unwahrscheinlich. Allerdings könnte das Brechen der C–C Bindung im mutmaßlich letzten Schritt der Decarbonylierung erst durch die Temperaturerhöhung die notwendige Energie zur Spaltung erreichen. Eine weitere Theorie zum Reaktionsmechanismus ist die Bildung eines Kuprates als Intermediat auf dem Weg zur Monocarbonsäure. Um die C-C-Bindung zu spalten muss zunächst ein Elektron des Kupfer(I)-Salzes unter Oxidation zu einer Kupfer(II)-Spezies auf das Anhydridsystem übergehen. Es wird formal CO abgespalten, wobei ein durch ein Kupfer(0), Kupfer(I) oder Kupfer(II) stabilisiertes Phenylradikal entstehen kann. Die Stabilisierung erfolgt im basischen Medium in 3-Picolin, die Carbonsäure kann als deprotoniert angenommen werden. Wird durch das zugegebene Kupfer(I)-Salz ein weiteres Elektron abgegeben und protoniert kann das Produkt erhalten werden. Wird nicht davon ausgegangen, dass die Reaktion an der elementaren Kupferoberfläche stattfindet, ist der vorgeschlagene Mechanismus allerdings nicht gültig da eine Reaktion mit Kupfer(I) ausreichend wäre.

2.10 Mechanismus der Decarboxylierung von 8

Bei der Decarboxylierung stellen sich zwei Fragen. Zum einen ist es möglich, dass die Decarboxylierung vor der Protonierung der Säure von statten geht, zum anderen liegt es im Bereich des Möglichen, dass die Säure zunächst protoniert werden muss.

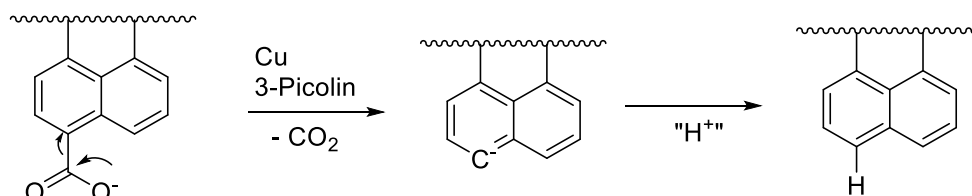


Abbildung 36: Reaktionsmechanismus der Decarboxylierung.

Der vorgeschlagene Mechanismus legt nahe, dass die Entstehung des Produktes erst beim Aufarbeiten der Reaktion mit $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ erfolgt. Um eine genauere Aussage über den Status der Reaktion nach 12 Stunden zu erhalten, wurde das vorhandene 3-Picolin aus der Reaktion entfernt und der Rückstand analysiert. Es konnte kein Beleg für einen derartigen Mechanismus gefunden werden.

Versuche den Mechanismus durch Isotopenmarkierung zu identifizieren waren nicht aussagekräftig.

Des Weiteren wäre ein reaktives Intermediat das über längere Zeit besteht wahrscheinlich zu Nebenreaktionen fähig. Es könnte zu einer, wie schon von Zincke beschriebenen, Angriff auf das 3-Picolin kommen^[6]. Weitere Nebenreaktionen sind nicht auszuschließen.

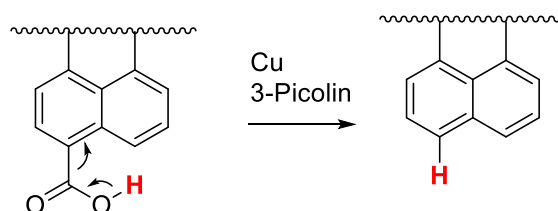


Abbildung 37: Mechanismus der Decarboxylierung mit der bereits protonierten Säure.

Reaktion 2 würde voraussetzen, dass sich in einem leicht basischen Milieu pK_s 5.63 von 3-Picolin eine stabile, protonierte Carbonsäure bildet. Dass unter diesen Bedingungen eine protonierte Carbonsäure vorliegt ist als weniger wahrscheinlich anzusehen.

Da die Decarboxylierung auf der Kuperoberfläche stattfindet ist mutmaßlich eine Kombination aus beiden Reaktionen die Lösung.

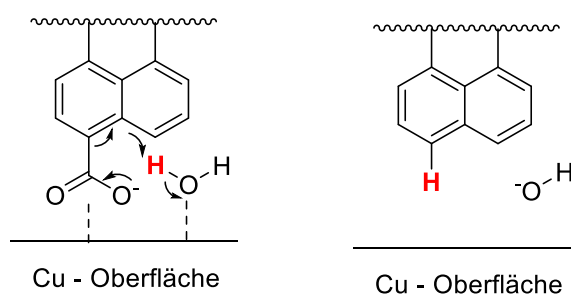


Abbildung 38: Darstellung der Reaktion auf der Kuperoberfläche.

Versuche eine akzeptable Ausbeute von **6** bei höheren Temperaturen in kürzerer Zeit zu erhalten waren nicht erfolgreich. Es kann davon ausgegangen werden, dass eine Reaktion von 12 h bei 155 °C eine optimale Kombination aus Reaktionsdauer und Temperatur darstellt.

G. Cahiez et al. ^[15] geht von einer interessanten Annahme bezogen auf die Decarboxylierung aromatischer Systeme aus. Hierbei wird Kupfer katalytisch mit einbezogen. Übertragen auf die vorliegenden Reaktionsbedingungen wäre ein folgender Reaktionsmechanismus vorstellbar.

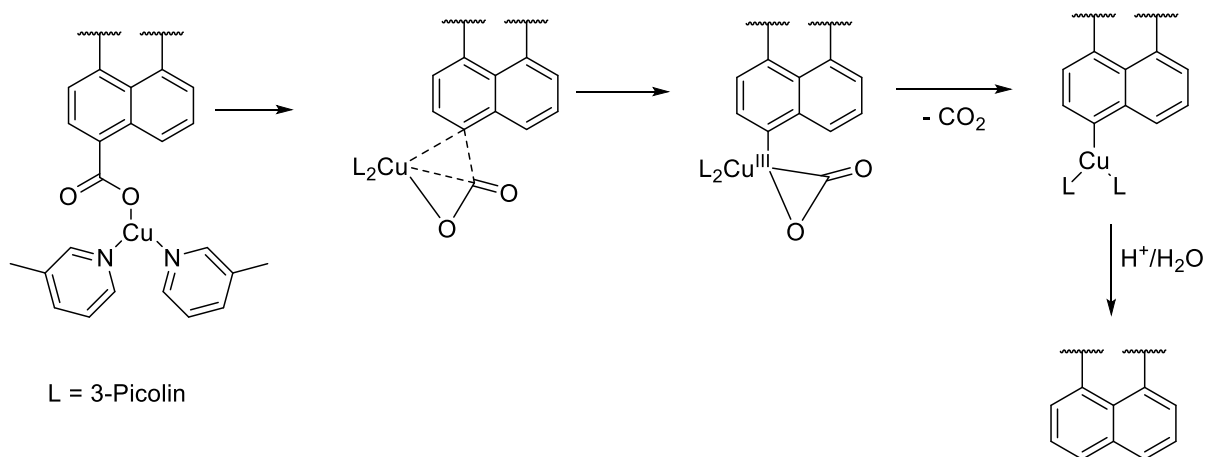


Abbildung 39: Reaktionsmechanismus original nach Cahiez^[15].

Bei dem vorliegenden Reaktionsmechanismus könnte angenommen werden, dass aufgrund der sterisch anspruchsvollen Reste die Reaktionszeit sehr lange ist. Der Mechanismus setzt voraus, dass Kupfer bei der Reaktion in Lösung geht und komplexiert wird. Für diese Theorie konnten keine stichhaltigen Beweise gefunden werden.

Denkbar wäre nachfolgender Mechanismus an der Kupferoberfläche:

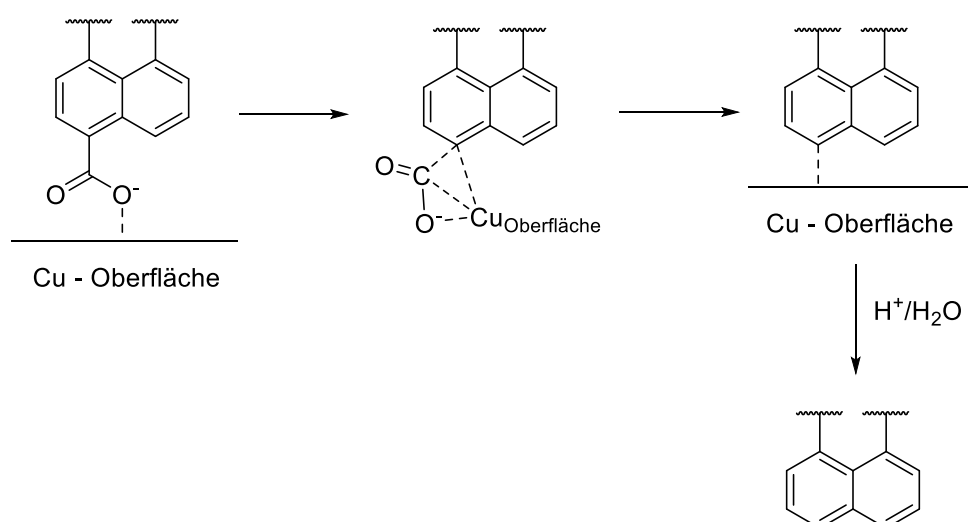


Abbildung 40: Mechanismus an der Kuperoberfläche nach den Vorschlägen von Cahiez^[15].

Eine abschließende Klärung des Reaktionsmechanismus war aufgrund der vielen Variablen nicht möglich. Weder ein eindeutiges Zwischenprodukt noch aufschlussreiche Nebenprodukte konnten den Mechanismus näher beleuchten.

2.11 Herkunft der benötigten Protonen

Im Laufe der Reaktion müssen zwei Protonen zur Verfügung gestellt werden.

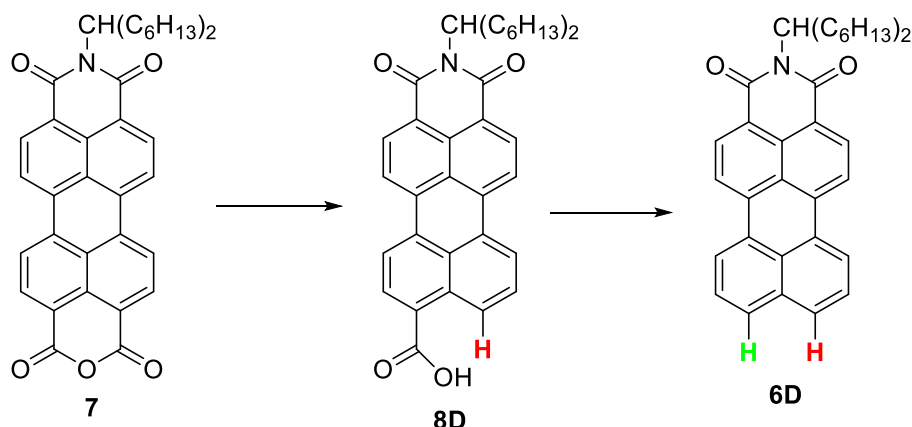


Abbildung 41: Schematische Darstellung der benötigten Protonen (Rot und Grün).

F. Süßmeier und H. Langhals^[5] gelang es durch die „Behandlung“ von Kupferpulver mit D₂O einen Restwassergehalt des Kupferpulvers als mögliche Protonenquelle für die Reaktion nachzuweisen. Als weitere Möglichkeit ist ein Abbau von 3-Picolin als mögliche Protonenquelle genannt worden.

Untersuchungen von Kevin Weiland^[16] in seiner Masterarbeit ergaben, dass das Proton 1 (Abb. 41, rot) eindeutig von bereits vorhandenem bzw. zugefügtem Wasser in der Reaktionslösung stammt.

K. Weiland führte zum Nachweis die Reaktion unter streng inerten Bedingungen durch, wobei eine geringe Menge D₂O der Reaktionsmischung zugesetzt wurde. Es konnte neben der monodeuterierten MIM-Monosäure (**8D**) auch das dideuterierte MIM (**6D**) nachgewiesen werden.

Vermutlich verdanken F. Süßmeier und H. Langhals den Erfolg ihres Experimentes der starken Affinität von Kupfer gegenüber Sauerstoff und dem daraus resultierenden D₂O-Film an der Kupferoberfläche.

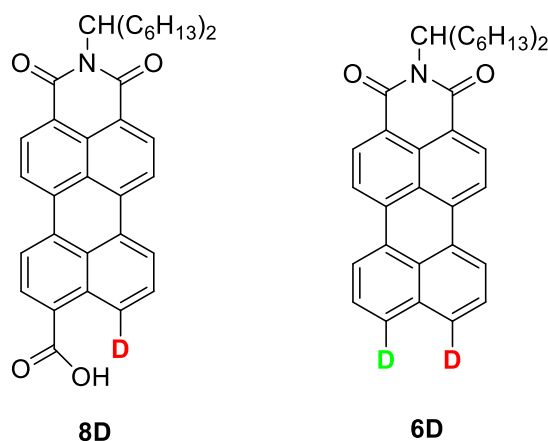


Abbildung 42: Nachgewiesene, deuterierte Produkte (8D) und (6D).

Zusammenfassend lassen sich folgende Ergebnisse nennen.

Die Gesamtreaktion, die es ermöglicht ein aromatisches Anhydrid komplett zu defunktionalisieren, setzt sich aus zwei Reaktionen, der Decarbonylierung und der anschließenden Decarboxylierung zusammen.

Beide Reaktionen für sich betrachtet unter ausgesprochen milden Bedingungen durchführbar und resultieren in fast quantitativen Ausbeuten. Für die Decarbonylierung bedarf es elementaren Kupfers und einer, im verwendeten Lösemittel löslichen, Kupfer(I)-Verbindung. Für die Decarboxylierung bedarf es nur des elementaren Kupfers und eines geeigneten, hochsiedenden Lösemittels. In der Praxis hat sich 3-Picolin in ausreichender Menge bewährt.

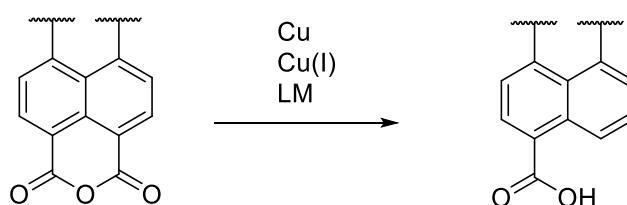


Abbildung 43: Darstellung der allgemeinen Decarbonylierung von aromatischen, sechsgliedrigen Anhydriden. LM = Lösemittel, bevorzugt 3-Picolin.

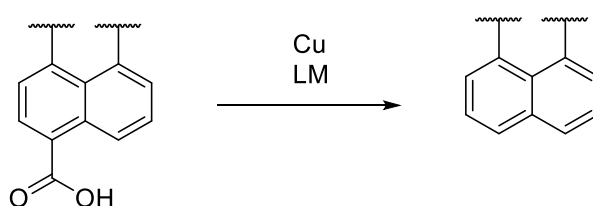


Abbildung 44: Schematische allgemeine Darstellung der Decarboxylierung. LM = Lösemittel, bevorzugt 3-Picolin.

2.12 Beispiele für Decarbonylierungs- und Decarboxylierungsreaktionen.

Beispiele für die in Kapitel 2 behandelten Reaktionen werden in Kapitel 4 ausführlich behandelt.

2.13 Decarbonylierung und Decarboxylierung von aromatischen fünfring Anhydriden

Motivation:

Die in Kapitel 2 beschriebene Decarboxylierung von MIMA (7) ermöglicht die einfache Erweiterung des Perylengerüsts in axialer Richtung. Erweiterungen in axialer Richtung sind, wie eingangs erwähnt, eine wichtige Möglichkeit für die bathochrome Verschiebung der Absorption und der Fluoreszenz. In Kapitel 4 werden hierzu einige Beispiele angeführt.

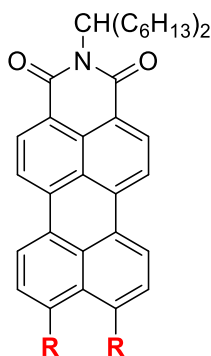


Abbildung 45: Axiale Erweiterung des Perylengerüsts (R) von (6) durch gezielte Funktionalisierung in Peri-Stellung.

Neben der axialen Erweiterung des Gerüsts, ist eine laterale Erweiterung des Gerüsts eine wichtige Möglichkeit um die UV/VIS-Spektren der Farbstoffe in weiten Bereichen zu steuern.

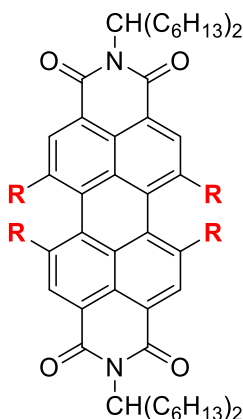


Abbildung 46: Laterale Erweiterungsmöglichkeiten des Perylengerüsts (rot).

Wie Blanke^[17] in seiner Arbeit bereits beschrieben ist auch eine Umsetzung von Fünfringen mit Kupfer und 3-Picolin grundsätzlich bekannt. Blanke stellte dabei lediglich **13** her. Es wurde, um die Reaktionsparameter ähnlich zu halten, versucht die Decarboxylierung eines aromatischen fünfring Anhydrids mit Kupfer in 3-Picolin durchzuführen und ergab wie erwartet keine Umsetzung.

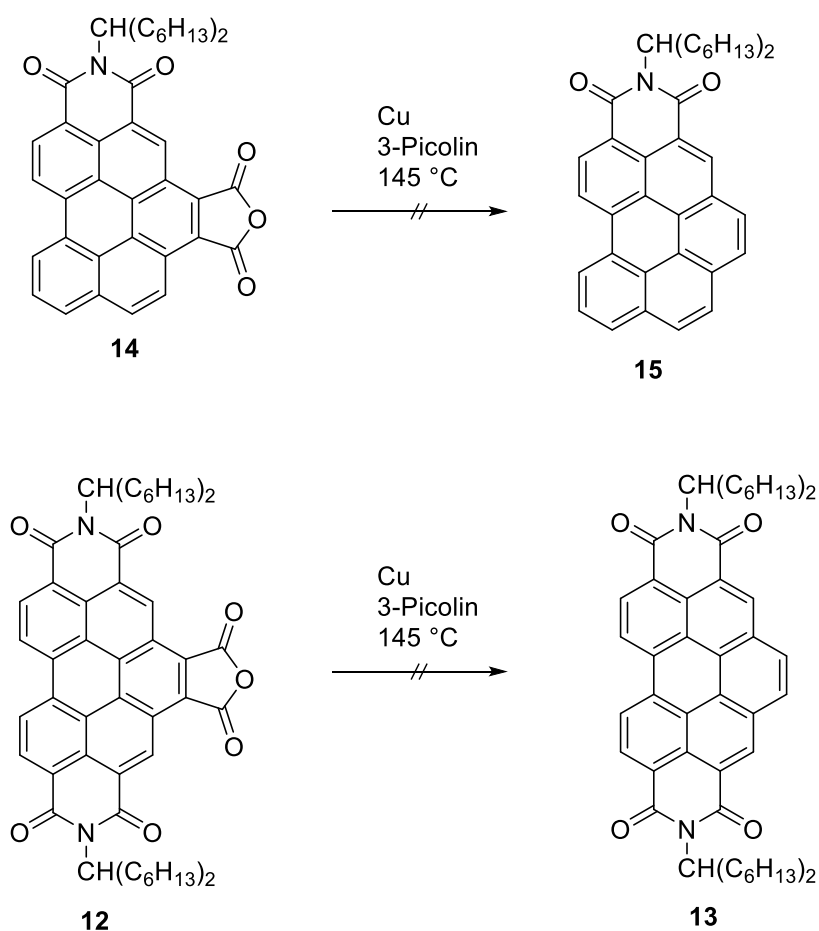


Abbildung 47: Reaktion mit den Modelverbindungen **14** und **12**

Dieses Negativ-Ergebnis wurde wie in Abbildung 47 zu sehen ist anhand von **12** als weiteres Fünfring-Anhydrid verifiziert.

2.13.1 Reaktionsdurchführung bei der Decarboxylierung von aromatischen fünfring Anhydriden

Die Synthese der gewünschten Verbindung wurde zunächst nach den zuvor ermittelten Reaktionsbedingungen durchgeführt.

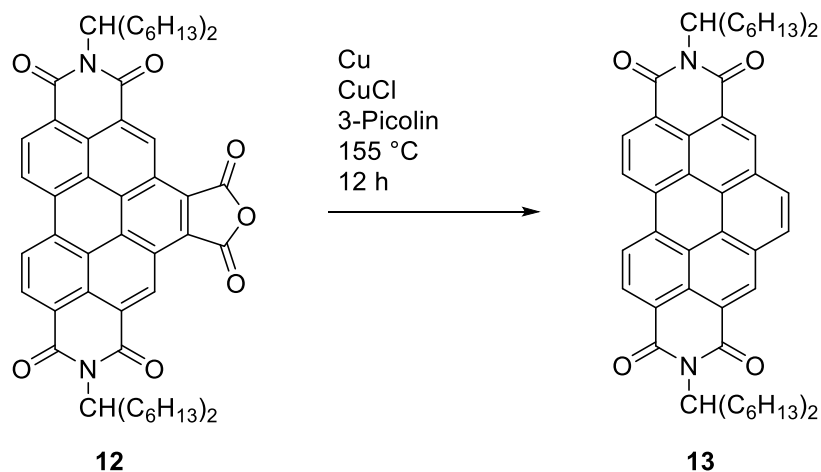


Abbildung 48: Reaktion unter den in Kapitel 2 beschriebenen Reaktionsbedingungen.

Die Synthese gelang, wie angenommen, allerdings bewegte sich die Ausbeute im Bereich von 45 bis 65%. Im Gegensatz zu einer fast quantitativen Ausbeute der Decarboxylierung von Sechsringen ein wesentlich schlechteres Ergebnis.

2.13.2 Optimierung der Synthese von aromatischen Fünfring-Anhydriden.

Eine Analyse der Reaktionsprodukte zeigte, dass neben der gewünschten Verbindung nach 12 Stunden Reaktionszeit noch ein Großteil nicht umgesetzten Edukts zu finden war. Die Reaktionszeit wurde deshalb auf 24 h verlängert.

Das Ergebnis war eine erhebliche Ausbeutesteigerung auf bis zu 85%. Eine quantitative Umsetzung, wie bei der Decarboxylierung von sechsgliedrigen Anhydriden konnte allerdings nicht erreicht werden. Als mögliche Ursache wurde festgestellt, dass die Ausbeute stark von der Reinheit des Edukts abhängig ist. Nach Laborerfahrungen ist Benzoperylen stark hygroskopisch und neigt in Gegenwart von Wasser zur Ringöffnung, also der Disäureverbindung (**16**). Das nicht umgesetzte „Edukt“ konnte nicht zweifelsfrei als die Disäure nachgewiesen werden, eine Decarboxylierung oder Decarbonylierung war allerdings auch nicht erfolgreich.

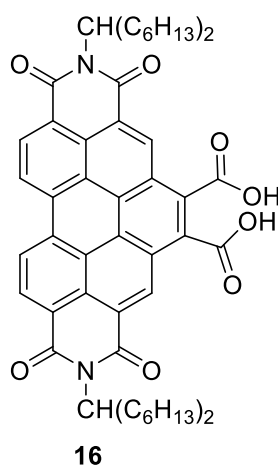


Abbildung 49: Vermutete Struktur der Disäureverbindung des Benzoperylenbisimid (**16**).

wurde eine sinnvolle Kombination aus einer Laufzeit von 5 Stunden und 145 °C Reaktionstemperatur gewählt.

Die als Zwischenprodukt bei der Decarboxylierung auftretende 11-Carbonsäurebenzo[*ghi*]perylene-2,3,8,9-tetracarbonsäure-2,3:8,9-bis-(1-hexylheptylimid) (**17**) wurde nicht isoliert. Die Anwesenheit der Monosäure **17** im Reaktionsgemisch nach einer unvollständigen Umsetzung bei einer niedrigen Reaktionstemperatur unter 80 °C kann jedoch aufgrund der Reaktionen nach dem Abbau der Säure zu einem Bocgeschützten Amin **18**, oder zu dem entsprechenden Perylenmonosäurephenylester **19** vermutet werden, da die jeweiligen Reaktionsprodukte mittels Massenspektrometrie nachgewiesen wurden.

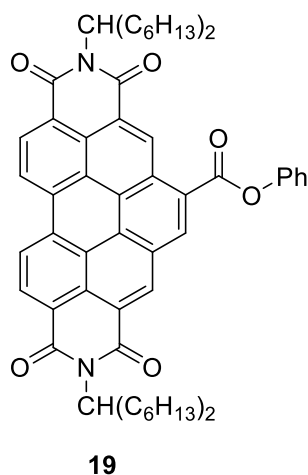
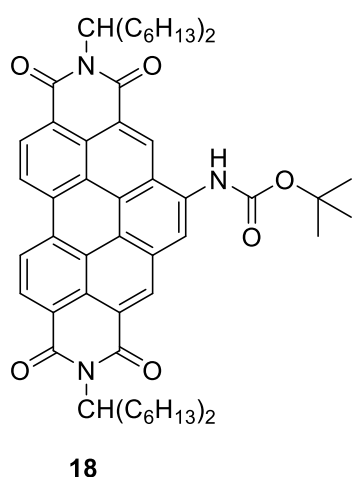


Abbildung 51: Aus der Reaktionslösung massenspektroskopisch nachgewiesene Verbindungen resultierend aus der Monosäure **17**.

2.13.4 Reaktionskinetik

Die Reaktionskinetik der aromatischen fünfring Anhydride verhält sich anders als die Decarbonylierung/Decarboxylierung von sechsgliedrigen, aromatischen Anhydriden. Beide Reaktionsschritte, Decarbonylierung und Decarboxylierung, können zwar als analog angenommen werden, eine klare kinetische Angabe gelang allerdings nicht da der erste Schritt, die Decarbonylierung langsamer als die nachfolgende Decarboxylierung zu erfolgen scheint.

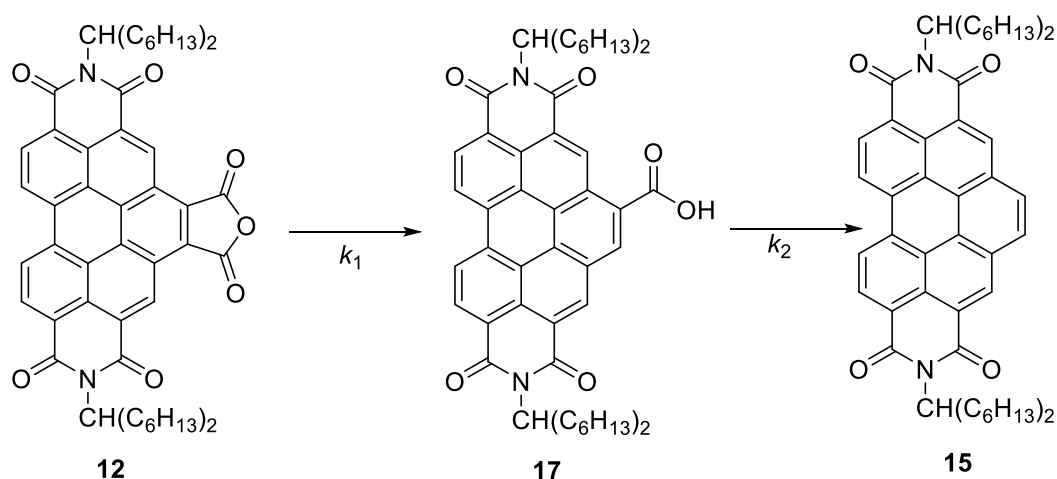


Abbildung 52: Kinetik der Reaktion von 12 über 17 nach 15.

k_2 ist in der vorliegenden Reaktion wesentlich größer als k_1 . Wodurch sich die schwere Isolierbarkeit der Monosäure erklären lässt da sich **17** im Laufe der Reaktion nicht anhäuft.

$$k_1 \gg k_2$$

Die Schwierigkeiten der Decarbonylierung/Decarboxylierung von aromatischen Fünfring-Anhydriden könnte sterische Wechselwirkungen der benachbarten Carboxylfunktionen verantwortlich gemacht werden.

Wird davon ausgegangen, dass die Reaktion an der Kupferoberfläche stattfindet, so ist die sterische Hinderungen durch die Alkyl-Reste nicht zu vernachlässigen.

2.14 Vorteile einer Defunktionalisierung aromatischer Fünfring-Anhydride

Vielseitige Möglichkeiten für die Defunktionalisierung aromatischer fünfring Anhydride ergeben sich durch die Kombination mit einer Diels-Alder-Reaktion. So kann eine Vielzahl aromatischer Verbindungen einfach, mittels Maleinsäureanhydrid und der Umsetzung mit dem Kupferreagenz, um eine C_2 -Einheit erweitert werden ohne Gefahren durch Acetylen oder ähnliche Verbindungen in Kauf nehmen zu müssen.

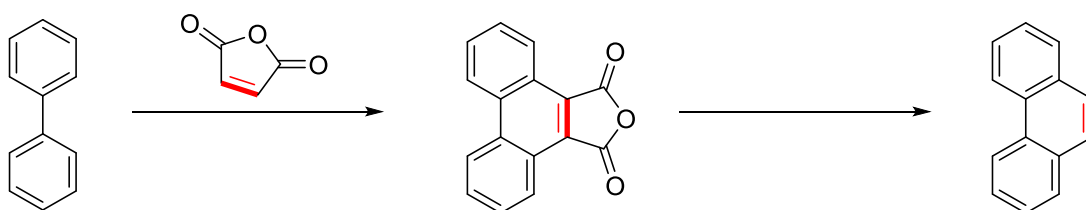


Abbildung 53: Schematische Darstellung einer C_2 -Erweiterung durch Umsetzung mit Maleinsäureanhydrid und anschließender Reaktion mit dem Kupferreagenz.

2.14.1 Einfluss des Lösemittels auf die Reaktion

Ähnlich wie bei der Defunktionalisierung der sechsgliedrigen Anhydride konnten die Ergebnisse in mehreren Lösemitteln verifiziert werden wobei sich 3-Picolin wegen der einfachen Handhabung empfiehlt.

2.15 Optimale Reaktionsbedingungen

Die Ermittlung der optimalen Reaktionsbedingungen gestaltete sich ähnlich wie bei den sechsgliedrigen Anhydriden. So wurden für die Defunktionalisierung eine Temperatur von $> 145\text{ }^{\circ}\text{C}$ und ein hohes Lösemittelvolumen sowie eine Reaktionsdauer von mindestens 18 h ermittelt. Bei der Wahl des geeigneten Lösemittels wurde wegen den optimalen Eigenschaften ebenfalls wieder 3-Picolin empfohlen.

2.16 Vergleichbarkeit der Defunktionalisierung von Sechs- und aromatischen Fünfring-Anhydriden.

Der Vergleich der beiden Reaktionen macht wahrscheinlich, dass es sich um den gleichen Reaktionstyp handelt. So ist bei beiden Reaktionen der erste Schritt eine Decarbonylierung gefolgt von einer Decarboxylierung. Lediglich die Zeitkonstante der Reaktion unterscheidet sich. Hierfür können zwei Gründe angeführt werden. Zum einen kann Position und der Zugang zur Funktionellen Gruppe eine wesentliche Rolle spielen und zum anderen sterische Wechselwirkungen durch die räumliche Nähe der Reaktionszentren.

2.17 Industriennahe Optimierung der Synthese von 6

Durch die Optimierung der Reaktion auf eine Umsetzung von nahezu 100% erscheint nun eine industrielle Nutzbarkeit möglich.

Zunächst kann die Reaktion in einem Kupfer-Reaktor (Kessel) durchgeführt werden was die Anwesenheit von Schwebestoffen (Kupferpartikel) minimiert, denn eine Kupferoberfläche bleibt unverändert. Die noch heiße Reaktionslösung kann anschließend in Wasser aufgenommen werden und mit verdünnter Säure versetzt werden. Versuche haben gezeigt, dass eine stärkere Konzentration als 2 M zu einer besseren Separation des Produkts führt. Die Zugabe von wenig Ethanol als Emulgator beschleunigt diesen Prozess.

Anschließend kann das Produkt durch Toluol oder Chloroform extrahiert und in 99% Reinheit isoliert werden.

2.18 Beispiele für die Defunktionalisierung der Anhydrid-Funktion

An einigen Beispielen soll die Effektivität des Kupferreagenzes, die daraus resultierenden Verbindungen und deren möglichen Anwendungen illustriert werden.

Zunächst wurden die bekannten Anhydride der Perylen-Analoga umgesetzt.

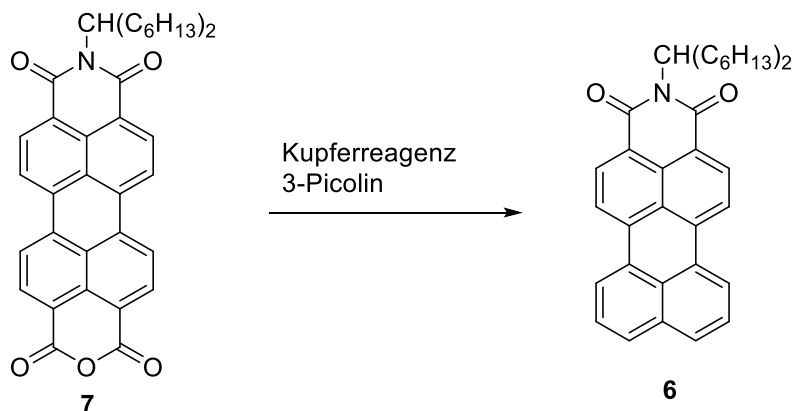


Abbildung 54: Defunktionalisierung von MIMA (7) zu MIM (6).

Die nun wieder mögliche Synthese von MIM (6) durch das Kupferreagenz ermöglicht eine ökonomische und sukzessive Modifizierung, Erweiterung und Optimierung einer interessanten Substanzklasse. Sie ermöglicht den Zugang zu neuen Farbstoffen und asymmetrisch substituierten Chromophoren basierend auf dem Perylengerüst.

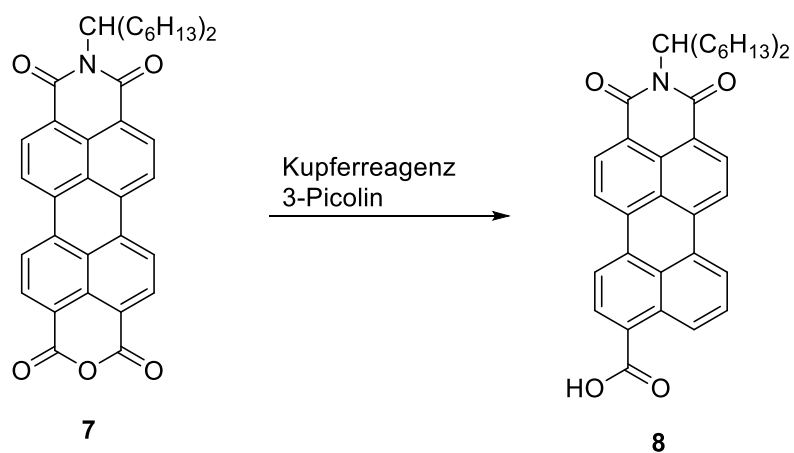


Abbildung 55: Synthese der MIM-Monosäure (8)

Die nun gezielt und effektiv mögliche Synthese der Monosäure ermöglicht eine selektive Funktionalisierung in *peri*-Position.

Wie später gezeigt wird, sind nun Verbindungen im präparativem Maßstab darstellbar deren Synthese vorher unmöglich erschien. Des Weiteren ist ein effizienter Zugang zu den sogenannten Amiditen möglich wie in der Arbeit von Bernd Böck beschrieben [18].

Des Weiteren wurde versucht, MIM-Anhydrid wie in der Arbeit von Hofer beschrieben direkt aus dem Bisanhydrid (**20**) zu synthetisieren^[19].

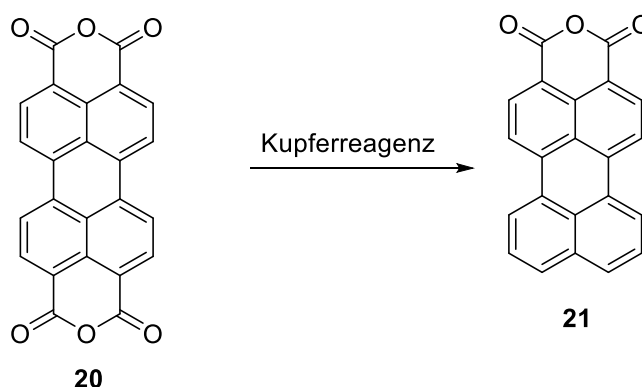


Abbildung 56: Einseitige Defunktionalisierung von 20.

Die Synthese von **21** gelang nur mit einer Ausbeute an ca. 10% da die Reaktion nicht auf der Stufe des MIM-Anhydrids (**21**) zu stoppen war. Eine komplette Defunktionalisierung von **20** erfolgte. Andererseits ist **20** als großtechnisches Massenprodukt gut zugänglich. Die Synthese nach Abbildung 56 bleibt daher für die Darstellung von Feinchemikalien interessant.

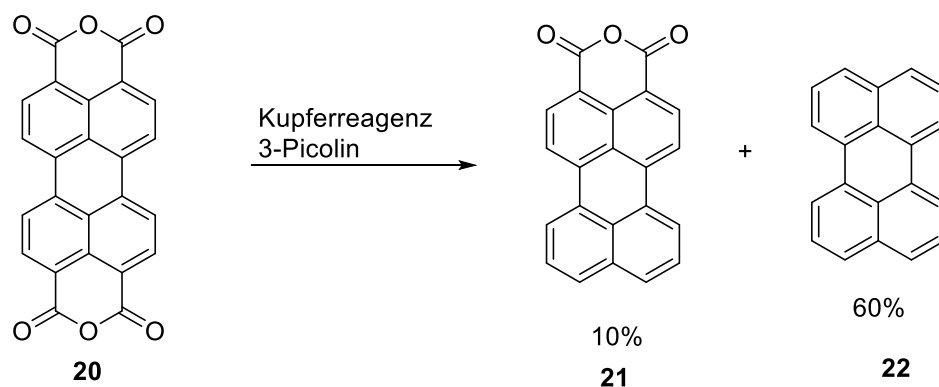


Abbildung 57: Synthese von Perylen (22) aus 20. Es entsteht 21 als Nebenprodukt.

Das Problem hierbei ist, dass das Anhydrid **20** für eine erfolgreiche Reaktion in Lösung gebracht werden muss. Perylenbisanhydrid (**20**), nahezu unlöslich, wird zunächst einseitig defunktionalisiert. Das daraus resultierende MIM-Monoanhydrid (**22**) ist wesentlich besser löslich als das verbleibende Bisanhydrid und wird sofort weiter umgesetzt. Bevor sämtliches Bisanhydrid verbraucht wurde, ist bereits Perylen entstanden.

Dementsprechend wurde auch Perylen auf diese Weise synthetisiert.

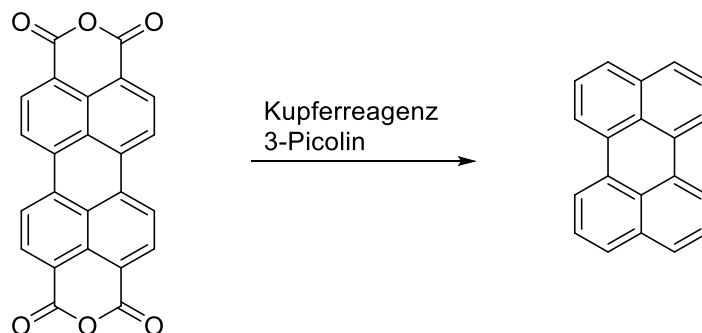


Abbildung 58: Schematische Darstellung der Synthese von Perylen ausgehend vom Perylenbisanhydrid.

Es gelang, wie in Abbildung 59 zu sehen ist, ebenfalls Naphthalin aus dem entsprechenden Naphthalinanhydrid zu synthetisieren.

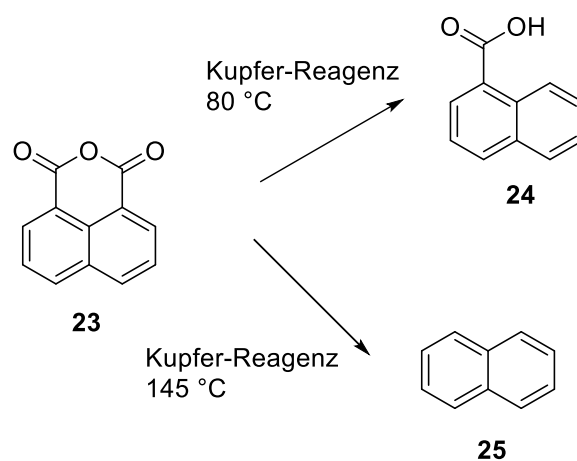


Abbildung 59: Synthese von Naphthalin (25) und 24 ausgehend von 23.

Die Synthese von Naphthalin (25) und der Naphthalinmonosäure (24).

3 Theoretischer Teil Kapitel 2 - Aryl-Aryl-Kopplungen von aromatischen Anhydriden und Carbonsäuren durch das Cu(0)/Cu(I)-Paar

Büttner beschreibt in der Veröffentlichung von 2005 die Synthese von 9,9'-Bis-[perylene-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)], im Folgenden **MIM-Bichromophor (26)** genannt, als Nebenprodukt der von Süßmeier gefundenen und ebenfalls beschriebenen Decarboxylierung von aromatischen Anhydriden mit Kupfer in 3-Picolin^{[5][4]}.

Wie in Kapitel 2 erfolgreich dargestellt, war weder eine Decarboxylierung noch eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verknüpfung mit elementarem Kupfer erfolgreich durchzuführen.

Das hier neu gefundene Kupferreagenz, bestehend aus Kupfer(0) und einer Kupfer(I)-Verbindung ermöglicht zwar die Decarboxylierung von aromatischen Anhydriden, eine C-C-Verknüpfung war jedoch nicht zu beobachten. Trotz zahlreicher Versuche unter unterschiedlichen Reaktionsbedingungen konnte keine effiziente C-C-Verknüpfung zwischen zwei MIMA (**7**) erreicht werden.

Erfahrungen der Bichromophor-Synthese ergaben, dass die Reaktion durch die Zugabe von Luftsauerstoff gefördert wird. Die vorgeschlagene Reaktion von MIMA (**7**) zum MIM-Bichromophor (**26**) ist in Abb. 60 dargestellt.

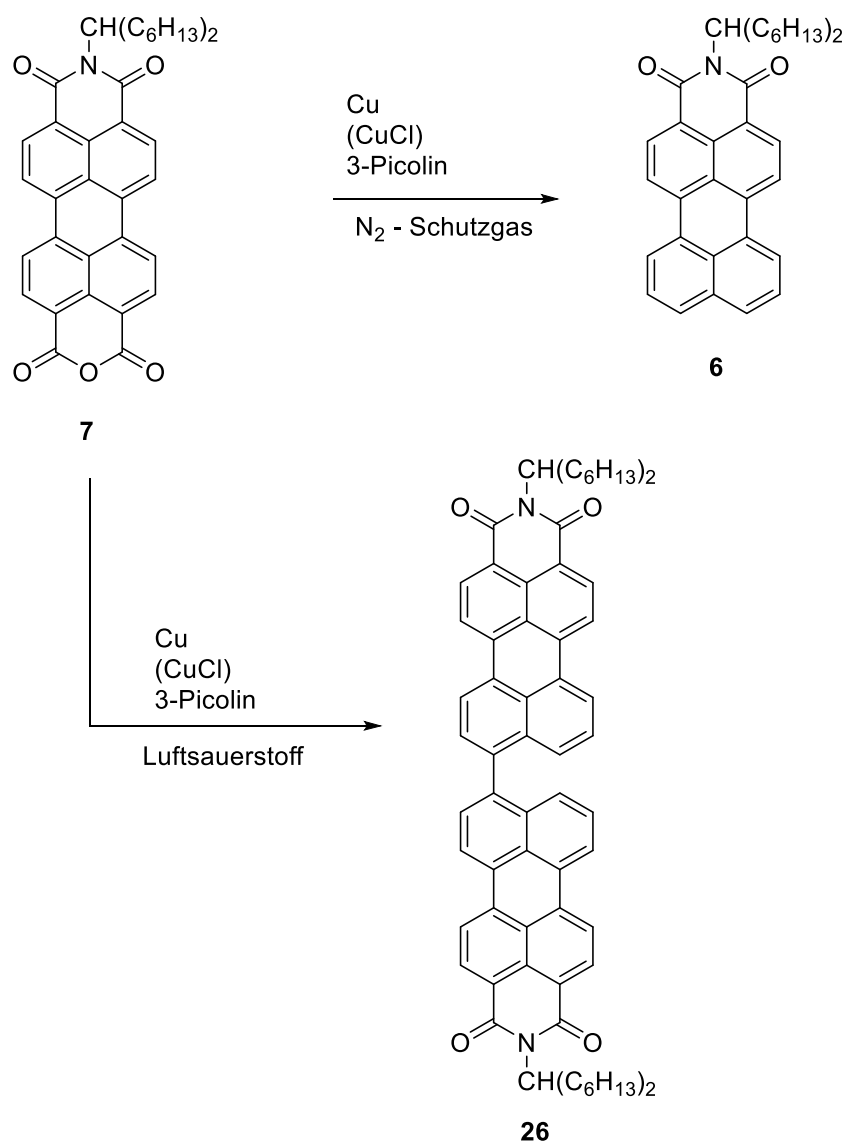


Abbildung 60: Reaktion von MIMA (7) zu MIM (6) und MIM-Bichromophor (26).

Die Durchführung der Reaktion ohne Schutzgas im offenen Reaktionsgefäß resultierte, mit der Verwendung des in Kapitel 2 beschriebenen CuCl ergab keinen Bichromophor (**26**). In Kapitel 2 wurde teilweise schon auf die Verwendung von Schutzgas bei der Reaktion von **7** eingegangen.

Die bisherigen Vorschriften zur Synthese von **26** schlagen vor, die Reaktion von **7** zu **26** in so wenig Lösemittel, in diesem Fall 3-Picolin, wie möglich durchzuführen. Die Verringerung des Lösemittelvolumens ohne die Reaktion unter Schutzgas durchzuführen resultierte lediglich in zahlreichen, nicht eindeutig identifizierten Nebenprodukten und dem Hauptprodukt MIM (**6**).

3.1 Ursachen für die Verhinderung der Kopplung

Dass eine Reaktion zum MIM-Bichromophor möglich ist, wurde in der Vergangenheit ausgiebig belegt. Wie bereits zu Anfang dieser Arbeit beschrieben, war die spezifische Charge des Kupfers, das neben der in Kapitel 2 beschriebenen Reaktion auch die Reaktion zum MIM-Bichromophor (**26**) ermöglichte, nicht mehr verfügbar.

Zunächst wurde davon ausgegangen, dass eine andere aktivierende Verunreinigung für die C-C-Verknüpfung verantwortlich war. Es wurden, wie in Kapitel 2 schon ohne die Zugabe von Kupfer(I)-Salzen beschrieben, zahlreiche Versuche mit anderen Metallen in Kombination mit Kupfer(I)chlorid durchgeführt. Die Versuche wurden dementsprechend mit Cu / CuCl und einem Metallzusatz in 3-Picolin bei 155°C über 24 h durchgeführt. Tabelle 15 verdeutlicht die Ergebnisse.

Tabelle 15: Versuche der Darstellung des MIM-Bichromophors mit unterschiedlichen Metall-Zusätzen zu CuCl.

C (Zusatz)	Edukt 7	Ausbeute 6 (%)	Ausbeute Produkt 26 (%)
Cu-Pulver	0	> 90	< 1
Fe-Pulver	0	> 50	< 1
Zn-Pulver	0	> 50	< 1
AgNO ₃	0	> 50	< 1
Pd(OAc) ₂	0	> 50	< 1

Das gewünschte Produkt (**26**) konnte bei keiner Reaktion isoliert werden. Es konnte beobachtet werden, dass bei der Zugabe der unedleren Metalle nach Reaktionsbeginn, nicht identifizierte, hochmolekulare Verbindungen entstehen.

Beispielsweise entstand bei der Zugabe von elementarem Eisen eine brillant blaue Verbindung mit einem Molekulargewicht von ~1019. Die resultierte Ausbeute lag bei unter zwei Prozent.

Die NMR- und massenspektroskopischen Untersuchungen legen eine Verbindung mit einer Ether-, oder Alkoholgruppe nahe. Eine genaue Identifizierung bzw. Klassifizierung war nicht erfolgreich.

3.1.1 Variation des Lösemittelvolumens

Da die Zugabe von Metallen nicht erfolgreich war, wurde zunächst die Reaktion mit unterschiedlichen Konzentrationen an 3-Picolin durchgeführt. Arbeiten von A. Hofer^[19] haben gezeigt, dass die Verwendung von unterschiedlichen Lösemittelvolumina, vor allem bei der Verwendung von 3-Picolin, eine mögliche Option zur Synthese des MIM-Bichromophor (**26**) waren.

Tabelle 16: Unterschiedliche Lösemittelvolumina.

3-Picolin [mL]	MIMA [mg]	Cu/CuCl [Äquiv.]
20	50	1.2/4
10	50	1.2/4
5	50	1.2/4

Bei sehr geringer 3-Picolin-Konzentration konnte festgestellt werden, dass ein kleiner Teil des Edukts **7** zum MIM-Bichromophor (**26**) umgesetzt wurde. Die Ausbeute lag im Bereich von 3 bis 5%. Eine stabile, reproduzierbare Ausbeute konnte nicht erhalten werden.

3.1.2 Zusätzliche Erhöhung der Kupfermenge

Zusätzlich zu der geringen Lösemittelkonzentration wurden Versucht die Cu/CuCl-Menge zu erhöhen. Die Erhöhung der Menge an Cu/CuCl bzw. bei der Verwendung von immer mehr CuCl konnte festgestellt werden, dass die Bildung von Nebenprodukten begünstigt wurde. Das gewünschte Produkt, der MIM-Bichromophor (**26**) konnte bei den Versuchen oft in einer Ausbeute von 3-5% erhalten werden, die Menge an resultierendem MIM (**6**) nahm dagegen stark ab.

Massenspektroskopisch Analysen der Reaktion ergaben, dass der Hauptanteil der Nebenprodukte aus hochmolekularen Verbindungen bestand. Eine genauere Analyse war aufgrund der zahlreichen Produkte nicht erfolgreich. Nachfolgend werden in Abbildung 61 und Tabelle 17 die Ergebnisse zusammengefasst.

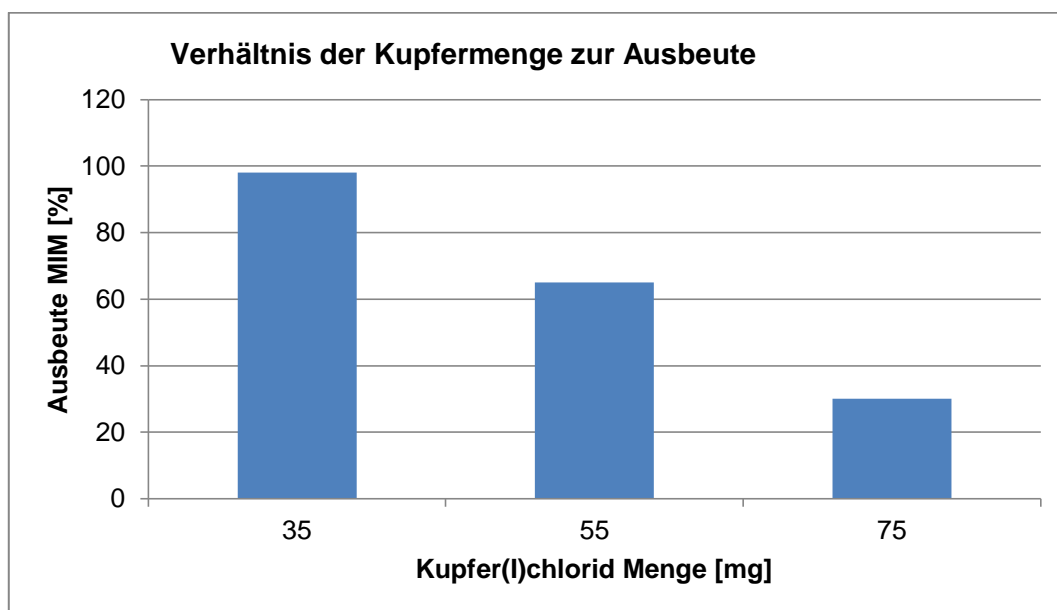


Abbildung 61: Grafische Darstellung der Ausbeute von 6 im Verhältnis zur Kupfer(I)chlorid Konzentration

Tabelle 17: Durchgeführte Versuche mit hoher Kupfer/Kupfer(I)-Menge.

3-Picolin [mL]	CuCl [mg]	Ausbeute MIM [%]
5	35	> 98
5	55	< 65
5	75	< 30

Nach Blanke konnte bei der Reaktion eine MIM-Bichromophor Ausbeute von bis zu 23% erhalten werden^[17].

Vorangegangene, nicht publizierte Versuche in der Arbeitsgruppe von Langhals ergaben, dass die unterschiedlichsten Ausbeuten und Reinheiten bei der Synthese des MIM-Bichromophors (**26**) erhalten wurden. Eine stabile Ausbeute konnte bisher nicht erhalten werden. Alle Ergebnisse zusammengefasst, legen den Schluss nahe, dass es sich bei dem Aktivator für die C-C-Verknüpfung um eine andere Kupferbindung als CuCl handeln muss.

Die Verringerung der Konzentration und die damit verbundene Entstehung des MIM-Bichromophors (**26**) legen nahe, dass die Konzentration der Kupfer(I)-Verbindung in der 3-Picolin Lösung eine wesentliche Rolle bei der Knüpfung der Bindung spielt. CuCl ist dabei offensichtlich eine, für eine Decarboxylierung ausreichende, aber nicht optimale Verbindung.

Versuche mit weniger löslichen Kupfersalzen wie zum Beispiel CuBr, CuI oder Cu₂O hatten wie schon beschrieben, keinen Erfolg. Es wurde nach einer löslicheren, aber stabilen Kupfer(I)-Verbindung gesucht.

Eine nennenswerte Kupfer(I)-Verbindung mit einer hohen Löslichkeit in organischen Lösemitteln ist Kupfer(I)acetat. Es wurde ein Versuch mit Kupfer(I)acetat durchgeführt.

3.1.3 Reaktion mit anderen Kupfer(I)-Verbindungen

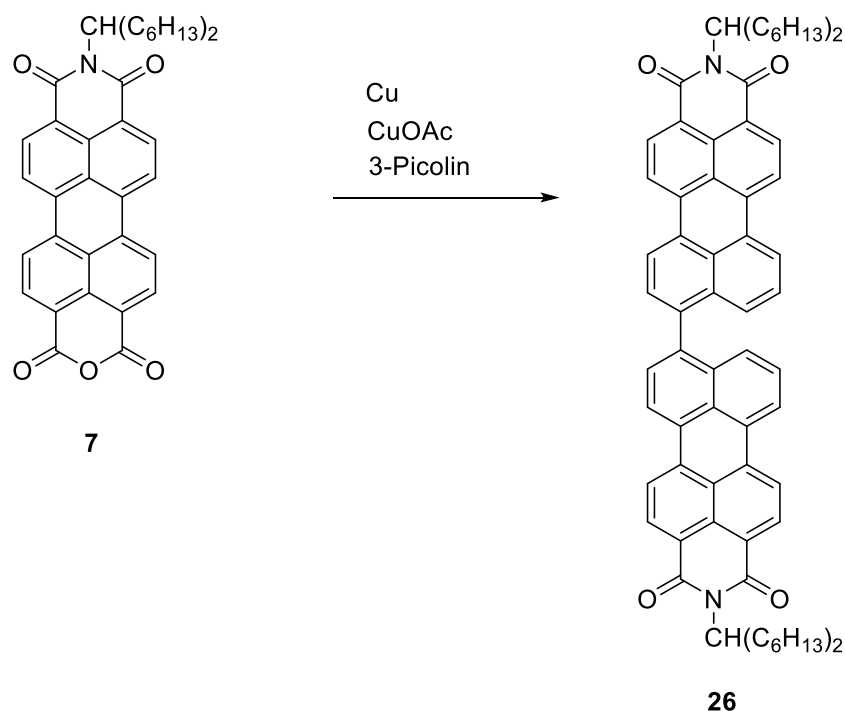


Abbildung 62: Darstellung der Reaktion von **7** mit Kupfer und Kupfer(I)acetat in 3-Picolin.

Abbildung 62 zeigt die durchgeführte Reaktion von **7**. Zunächst konnte dünnschichtchromatographisch festgestellt werden, dass bei der Reaktion neben **6** noch ein weiteres, etwas langsamer laufendes, Produkt entstand. Nach der Beendigung der Reaktion und der Aufreinigung, konnte das Produkt als der gewünschte MIM-Bichromophor (**26**) identifiziert werden.

Es wurde eine Ausbeute von ca. 12% des MIM-Bichromophores erhalten. Als Hauptprodukt entstand neben dem gewünschten MIM-Bichromophor das bereits bekannte MIM (**6**) mit bis zu 80%.

3.1.3.1 Struktur und Löslichkeit von CuCl gegenüber Kupferacetat

Kupfer(I) liegt laut den Untersuchungen von R. Mounts et al.^[20] nicht als monomer sondern fest eingebunden in eine Kristallstruktur aus Essigsäuremolekülen und Cu(I) Atomen vor. Es handelt sich um eine planare, polymere Struktur aus aufeinanderfolgenden Achtgliedrigen Ringen.

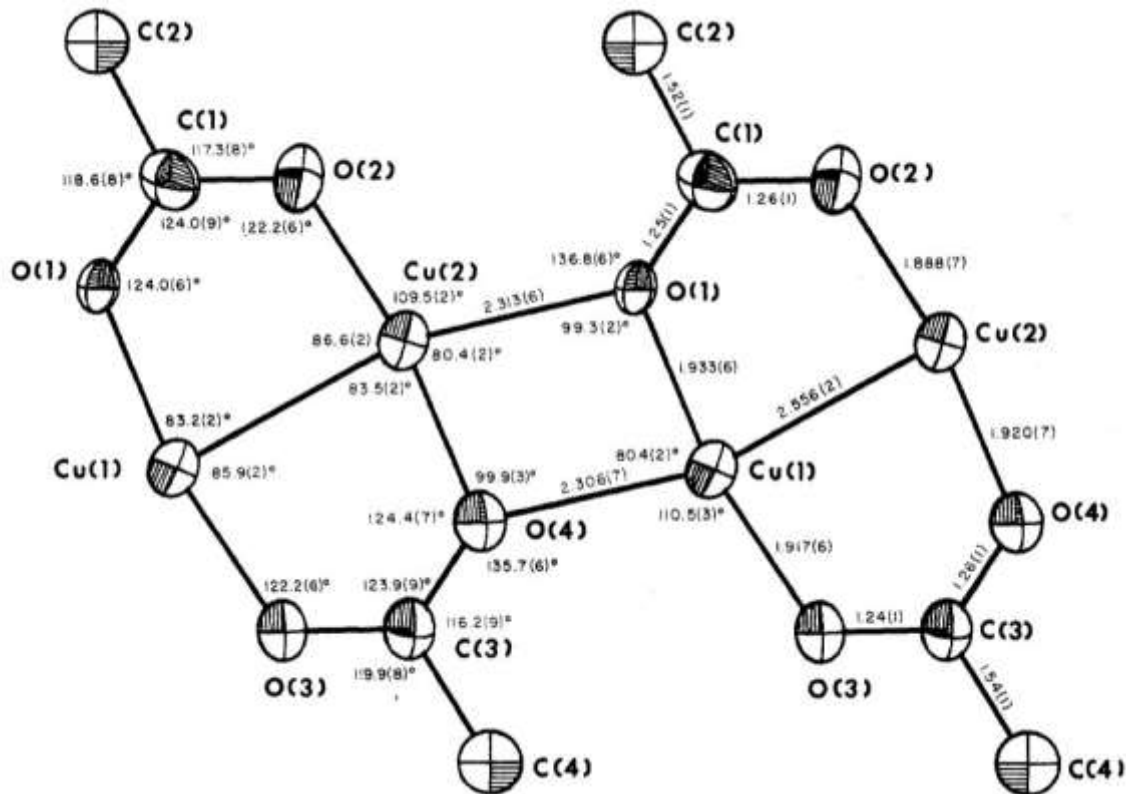


Abbildung 63: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Kupfer(I)acetat.

Es werden hierbei zwei Kupferzentren von jeweils 2 Acetateinheiten koordiniert.

Und bilden somit einen 4-Kernigen Kupferkomplex. Die Stabilisierung der Kupfer(I)-Spezies erfolgt hierbei durch die Verbrückung der Carboxylat-Liganden. Struktur und Eigenschaften des Lösemittels so wie die Abwesenheit von Protonen legen nahe, dass Kupfer(I) gut von den Amin-Liganden komplexiert und für die Reaktion von **7** aktiviert werden kann.

Oft werden für Kupplungsreaktionen, in denen Kupfer(I) als Katalysator wirkt, mit aufwendigen Basen wie Cäsiumcarbonat deprotoniert um, unter anderem, eine Protonierung der aktiven Zwischenstufen zu verhindern. Alternativ dazu wird unter

extrem inerten Bedingungen gearbeitet was einen hohen apparativen Aufwand erfordert^{[14][21]}.

3.1.4 Verwendung von Kupfer(II)-Acetat

Versuche, Kupfer(I)acetat durch Kupfer(II)acetat zu ersetzen waren nicht erfolgreich. Hier lässt sich eine direkte Analogie zu der Verwendung von CuCl_2 an Stelle von CuCl herstellen.

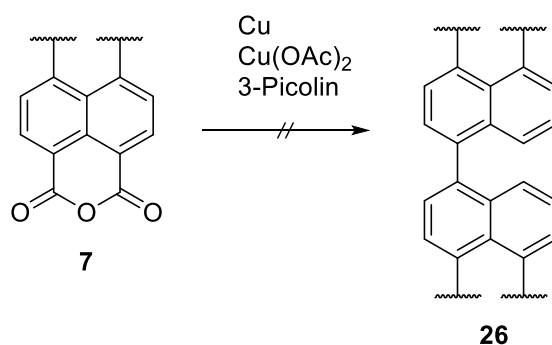


Abbildung 64: Reaktion von **7** mit Kupfer(II)acetat.

3.2 Benötigte Menge an Kupfer(I)acetat

In Folgendem bezieht sich der Reaktionsansatz auf jeweils 50 mg **7**.

3.2.1 Konzentrationsabhängigkeit der Reaktion

In ersten Versuchen konnten, wie eingangs beschrieben, Ausbeuten von bis zu 12% des gewünschten Produktes erhalten werden. Wie die Versuche mit CuCl in Kapitel 2 gezeigt haben, spielt die Konzentration der Edukte zueinander eine entscheidende Rolle. Zunächst wurde, wie schon in Kapitel 2, das Verhältnis von elementarem Kupfer zu Kupfer(I)acetat optimiert. Die Optimierung erfolgte zuerst im Hinblick auf die Gesamtausbeute der Reaktion MIM (**6**) + MIM-Bichromophor (**26**).

Der Reaktionsansatz bezieht sich auf jeweils 50 mg MIMA. Die Angaben zur Ausbeuten beziehen sich auf den Mittelwert aus mindestens 5 Versuchen. Angaben wie <15% bedeuten, dass in der vorliegenden Eduktverteilung keine stabile Ausbeute erhalten werden konnte, die Ausbeute aber nie über 15% lag.

Tabelle 18: Ausbeuteentwicklung bei unterschiedlichen Cu(OAc) Konzentrationen.

Cu(0) [Äquiv.]	CuOAc [Äquiv.]	3-Picolin [mL]	Gesamtausbeute (6 + 26) [%]
2.0	1.1	3.0	< 15
2.0	2.1	3.0	< 15
2.0	3.1	3.0	65
2.0	4.1	3.0	58
2.0	5.1	3.0	47

Wie aus Tabelle 18 zu entnehmen ist konnte beobachtet werden, dass das optimale Verhältnis bei zwei Äquivalenten Kupfer(0) und 3.1 Äquivalenten Kupfer(I)acetat bezogen auf das eingesetzte MIMA (**7**) liegt. Eine zu hohe Konzentration an Kupfer(I)acetat führt zu der Bildung von hochmolekularen Nebenprodukten deren

Identifizierung nicht erfolgreich war. Es konnte beobachtet werden, dass die Reaktionstemperatur und die zeitliche Zugabe eine wesentliche Rolle bei der Umsetzung spielt.

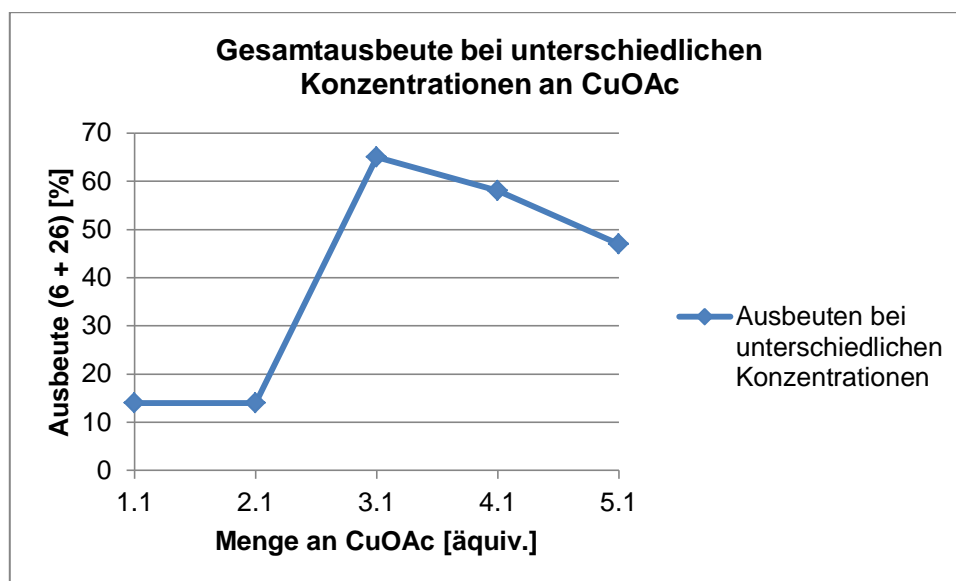


Abbildung 65: Grafische Darstellung der Ausbeuteentwicklung bei steigender Kupfer(I)acetat Konzentration.

Im Anschluss wurde, wie in Tabelle 19 zu sehen ist, die Produktverteilung von MIM (6) und MIM-Bichromophor (26) analysiert.

Tabelle 19: Produktverteilung bei unterschiedlichen Kupfer(I)acetat Konzentrationen.

CuOAc [Äquiv.]	Ausbeute 6 [%]	Ausbeute MIM-Bichromophor [%]	Gesamtausbeute (6 + 26) [%]
1.1	< 15	-	< 15
2.1	< 15	-	< 15
3.1	13	52	65
4.1	12	46	58
5.1	16	31	47

Es kann eine Korrelation zwischen der Gesamtausbeute und der Ausbeute der einzelnen Produkte festgestellt werden. Zwar ist MIM-Bichromophor (**26**) mit 52% das Hauptprodukt der Reaktion, 35% des Edukts werden allerdings noch zu nicht identifizierten, hochmolekularen Nebenprodukten umgesetzt. Eine Gesamtausbeute von 65% ist daher kein optimales Ergebnis.

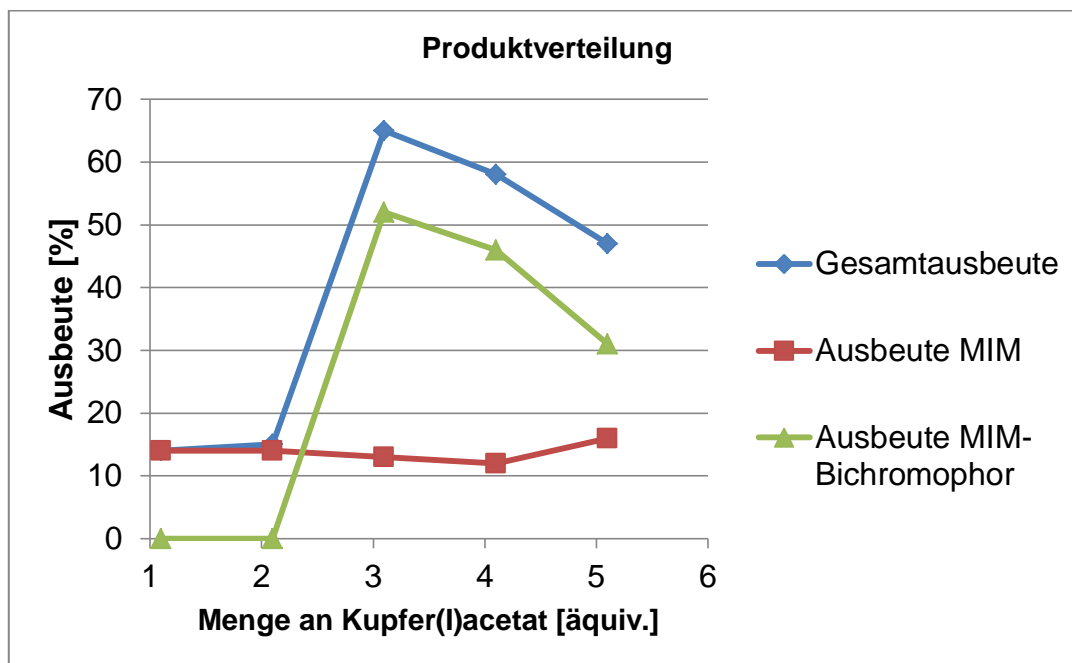


Abbildung 66: Produktverteilung bei unterschiedlichen Cu(I)acetat Konzentrationen.

3.2.2 Änderung der Lösemittelmenge (3-Picolin)

Wie schon gezeigt, kann die Lösemittelmenge bei der vorliegenden Reaktion eine große Rolle spielen. Um die Gesamtausbeute und auch das Produktverhältnis weiter zu erhöhen wurde die verwendete Lösemittelmenge Variiert. Die Kupfer(I)acetat Konzentration wurde auf die vorher als gut ermittelten 3.1 Äquivalente bezogen auf **7** eingestellt. Die Kupferkonzentration auf ~2 Äquivalente bezogen auf **7**.

Tabelle 20: Variation der Lösemittelmenge.

3-Picolin [mL]	Gesamtausbeute [%]
< 2.5	nicht bestimmt
2.5	92
3.0	65
4.5	52
6.0	38

Wie in Tabelle 20 zu sehen ist konnte unter 2.5 mL das gewünschte Produkte (**26**) nur in kleinen Mengen (<3%) isoliert werden. Zahlreiche Nebenprodukte erschwerten die Aufreinigung und die eindeutige Bestimmung der tatsächlichen Produktmengen. Die Gesamtausbeute konnte auf weniger als 10% bestimmt werden. Wegen der zahlreichen Nebenprodukte konnte eine genaue Aussage über die Produktverhältnisse nur annähernd getroffen werden.

Bei der Verwendung von 2.5 mL 3-Picolin hingegen konnte die Gesamtausbeute von **6** und **26** auf über 90% gesteigert werden. Es konnte eine sehr effiziente Reaktionskonfiguration von 2 Äquiv. Kupfer(0), 3.1 Äquivalenten CuOAc und 2.5 mL 3-Picolin ermittelt werden. Es konnte bei einer weiteren Erhöhung der Lösemittelmenge ebenfalls ein Gesamtausbeuteverlust beobachtet werden.

Tabelle 21: Produktentwicklung bei unterschiedlichen Lösemittelmengen.

3-Picolin [mL]	Ausbeute 6 [%]	Ausbeute 26 [%]	Gesamtausbeute [%]
< 2.5	-	-	-
2.5	41	51	92
3.0	13	52	65
4.5	15	37	52
6.0	14	24	38

Tabelle 21 zeigt, dass mit sinkender Gesamtausbeute auch die Ausbeute des MIM-Bichromophor (**26**) sinkt. Die Ausbeute von MIM (**6**) sinkt, entsprechend zu den durchgeführten Versuchen, wesentlich schneller. Es kann bei einer Menge von 2.5 mL noch über 50% MIM-Bichromophor erhalten werden. Die Ausbeute von MIM (**6**) dagegen fällt sofort stark ab auf unter 15%.

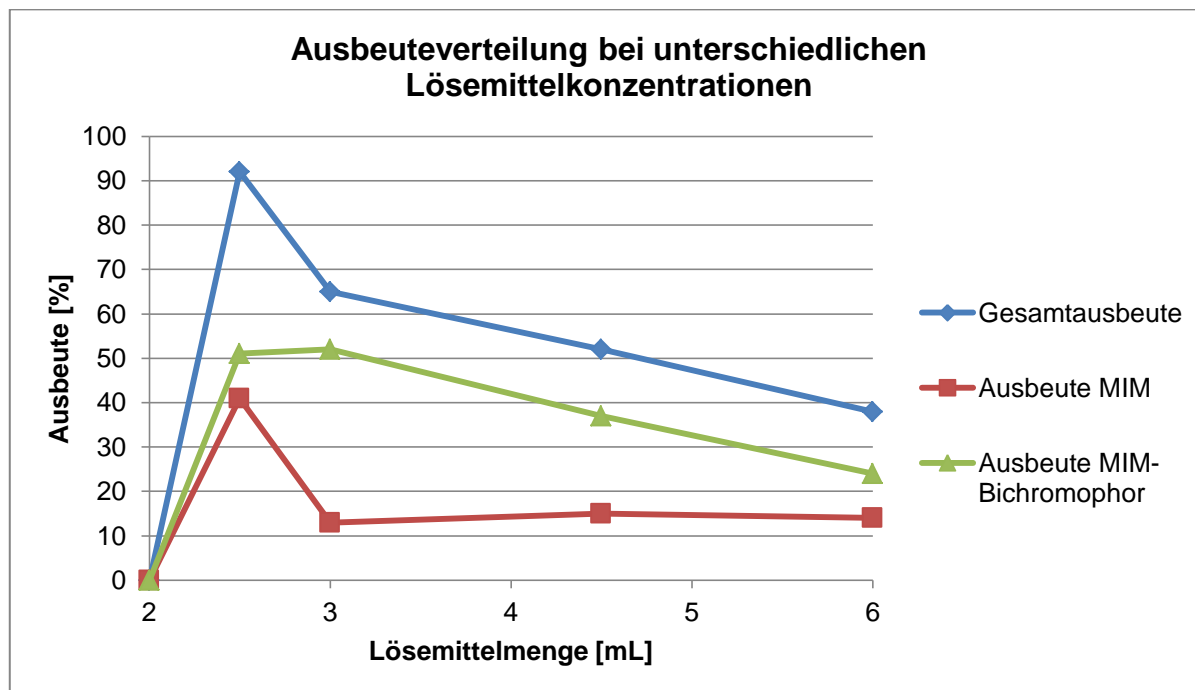


Abbildung 67: Grafischen Zusammenfassung der Ergebnisse.

3.3 Reproduzierbarkeit und optimale Reaktionsbedingungen

An die 100 Versuche haben gezeigt, dass eine Ausbeute von ~52% reproduzierbar ist. Die tatsächliche Ausbeute ist von allen bisher erwähnten Faktoren abhängig und unterliegt einer Schwankung von 5 – 10%. Eine Rolle spielt dabei die Reinheit des Eduktes **7**, die Qualität des verwendeten Kupfer(I)acetats, die vorhandene Menge Wasser im Reaktionsgefäß und das präzise Einstellen der Reaktionsparameter. In einigen, nur zufällig reproduzierbaren, Versuchen konnten Ausbeuten bis zu 67% MIM-Bichromophor (**26**) erzielt werden.

3.4 Abhängigkeit der Ausbeute von der Temperatur und Reaktionsdauer

Es konnte beobachtet werden, dass die Reaktion neben den Konzentrationen der Edukte auch von Reaktionstemperatur und Reaktionsdauer abhängig ist. Die Abhängigkeit ist nicht so ausgeprägt wie die Abhängigkeit der Reaktion von (7) der Konzentrationen, für ein optimales Reaktionsergebnis jedoch nicht zu vernachlässigen.

Es konnte festgestellt werden, dass die Gesamtausbeute in den ersten 14 bis 16 Stunden der Reaktion auf ca. 80% steigt. Die restlichen 12% werden in den letzten vier bis acht Stunden erzielt. Bei genaueren Analysen konnte festgestellt werden, dass sehr lange Reaktionszeit die Bildung von Nebenprodukte begünstigt.

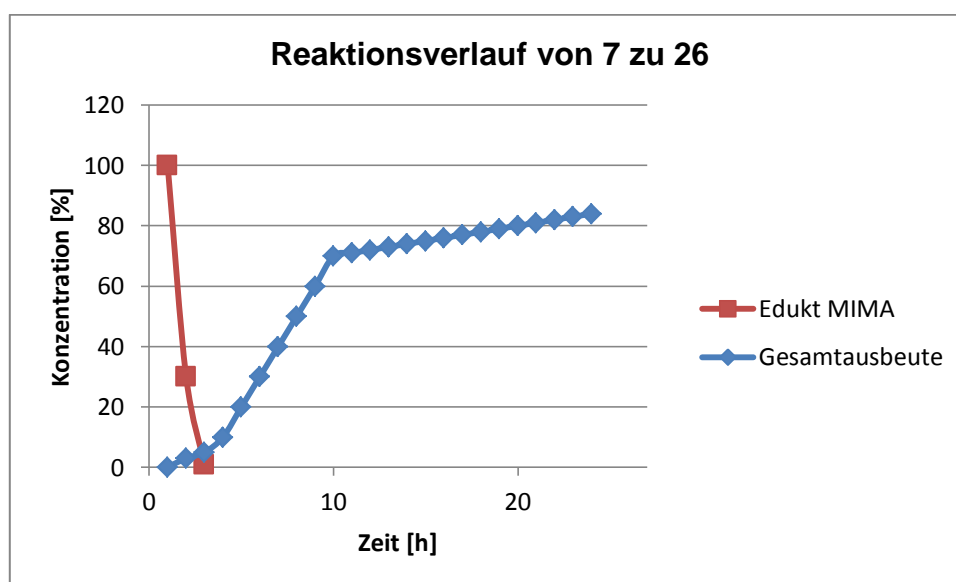


Abbildung 68: Reaktionsverlauf von 7 zu 26.

Es wird vermutet, dass es nach der Bildung von **26** bei zu langer Reaktionsdauer zu weiteren Reaktionen kommt. Eine Analyse der Reaktionsprodukte gelang nicht.

3.5 Reproduzierbarkeit und Upscaling

Versuche, die vorliegende Reaktion von **7** zu **26** auch in größerem Maßstab durchzuführen, haben gezeigt, dass ein Upscale der Reaktionen nur bedingt gelingt. Hierbei ist vor allem die verwendete Menge an 3-Picolin entscheidend, die nicht je nach Menge von **7** linear erhöht werden kann.

Die gefundenen Reaktionsbedingungen sind bis zu einer Ansatzgröße von 180 bis 200 mg ausgehend von MIMA (**7**) gut anwendbar und resultieren in Ausbeuten zwischen 70 und 90% Gesamtausbeute mit einem Anteil von 50 bis 70% MIM-Bichromophor (**26**) als Hauptprodukt.

Ansatzgrößen über 200mg muss die erforderliche Menge an 3-Picolin dann neu eingestellt werden. Es war zu beobachten, dass auch oberhalb von 200 mg bei der Verwendung einer größeren Menge 3-Picolin lediglich das Verhältnis hin zum MIM (**6**) und nicht zum MIM-Bichromophor (**26**) verschoben wird. Eine lineare Beziehung zur Lösemittelmenge konnte nicht hergestellt werden. Daraus folgt, dass ein linearer Upscale der Reaktion durch lineare Erhöhung der Mengen nicht möglich ist.

3.6 Reaktionsverlauf, erster oder zweiter Ordnung, Reaktionsmechanismus

Die Reaktion resultiert, wie bereits vorgestellt, in zwei Produkten, das aus Kapitel 2 bekannte MIM (**6**) und dem MIM-Bichromophor (**26**). In folgendem wurde untersucht, ob die Reaktion zum MIM-Bichromophor (**26**) den gleichen Regeln wie zu **6** folgt. Es konnte festgestellt werden, dass sich die Reaktion nicht maßgeblich voneinander unterscheiden. Zunächst wurde untersucht, ob die Reaktion mit ausreichender Menge an 3-Picolin auf dem gleichen Weg wie in Kapitel 2 beschrieben abläuft.

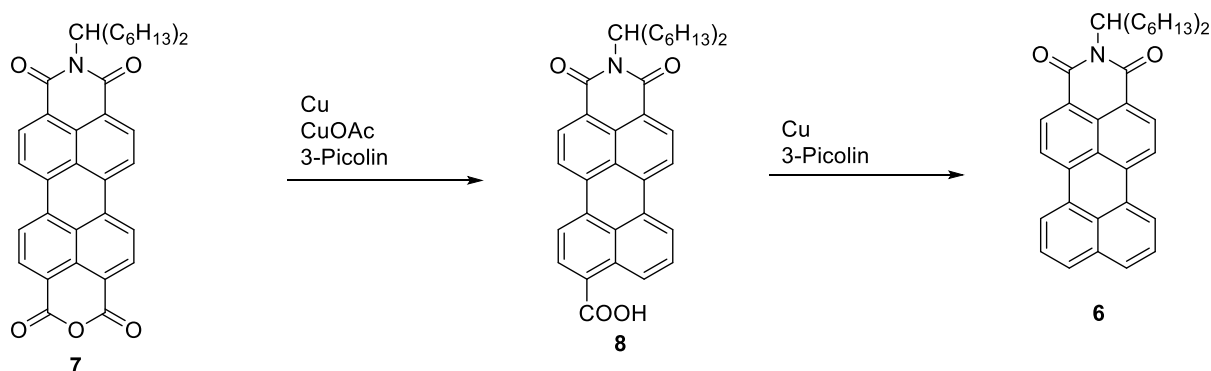


Abbildung 69: Reaktion von **7** über **8** zu **6**.

Es konnte, auch bei der Verwendung von CuOAc statt CuCl , sowohl die MIM-Monosäure (**8**) als auch das Produkt MIM (**6**) isoliert werden.

In weiterem soll geklärt werden, wie genau die Reaktion zum Bichromophor verläuft und ob ähnlich Schritte wie bei der Decarboxylierung erfolgen. Hierbei stellt sich in erster Linie die Frage in welchem Teil der Reaktion der MIM-Bichromophor (**26**) entsteht. Wird die C-C-Verknüpfung in einer der Teilreaktionen aus zwei gleichen Edukten geknüpft, so ist von drei möglichen Szenarien auszugehen.

Szenario eins geht von der Bildung des Bichromophors aus zwei MIMA (**7**).

Szenario zwei begünstigt die Bildung aus zwei MIM-Monosäuren (**8**).

Szenario drei sieht die Bildung aus dem Produkt MIM (**6**) vor.

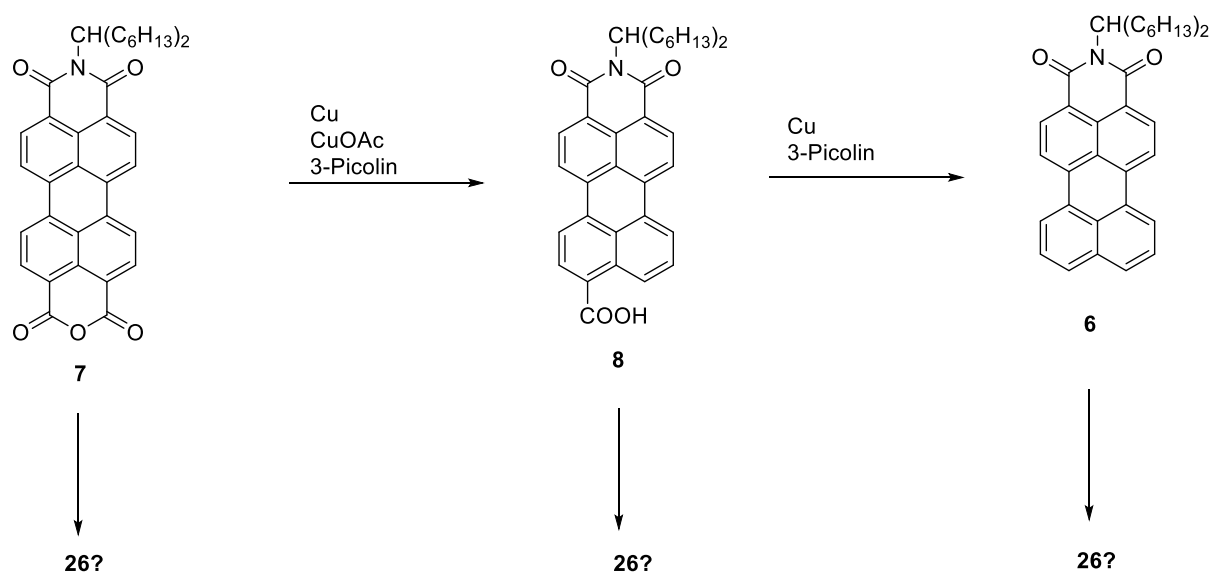


Abbildung 70: Möglichen Bildungskonstellationen von 26.

Es wurde außerdem untersucht, ob es sich tatsächlich um eine neue Reaktion handelt oder ob es sich, aufgrund der Reaktionsbedingungen, um eine bereits bekannte Additionsreaktion handelt. Der Reaktionsverlauf bzw. die resultierenden Ausbeuten ergaben folgende Einzelbeobachtungen.

Zunächst wurde festgestellt, dass das Edukt, MIMA (**7**), in den ersten drei Stunden der Reaktion fast vollständig aufgebraucht wird. Damit lässt sich eine direkte Beziehung zu den in Kapitel 2 vorgestellten Ergebnissen feststellen.

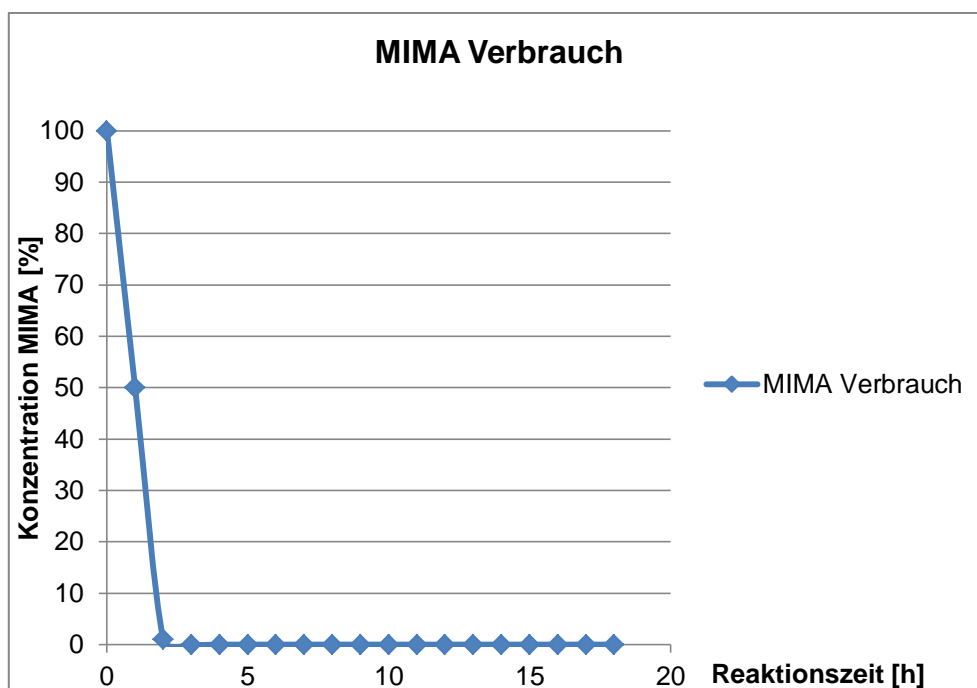


Abbildung 71: MIMA (7)-Verbrauch sowohl bei der vorliegenden als auch bei der in Kapitel 2 beschriebenen Reaktion.

Bei der Decarbonylierung gefolgt von einer Decarboxylierung wie in Kapitel 2 beschrieben, konnte die Reaktion klar in zwei unterschiedliche Reaktionsteile aufgeteilt, und separat analysiert werden. Die Reaktion konnte im Gegensatz zu der hier vorliegenden Reaktion von **7** zu **26** auch beliebig in der Ausbeute variiert werden. Die Beobachtungen basieren auf zahlreichen Versuchen mit unterschiedlichen Ausbeuten und sind keiner einzelnen Messreihe zuzuordnen.

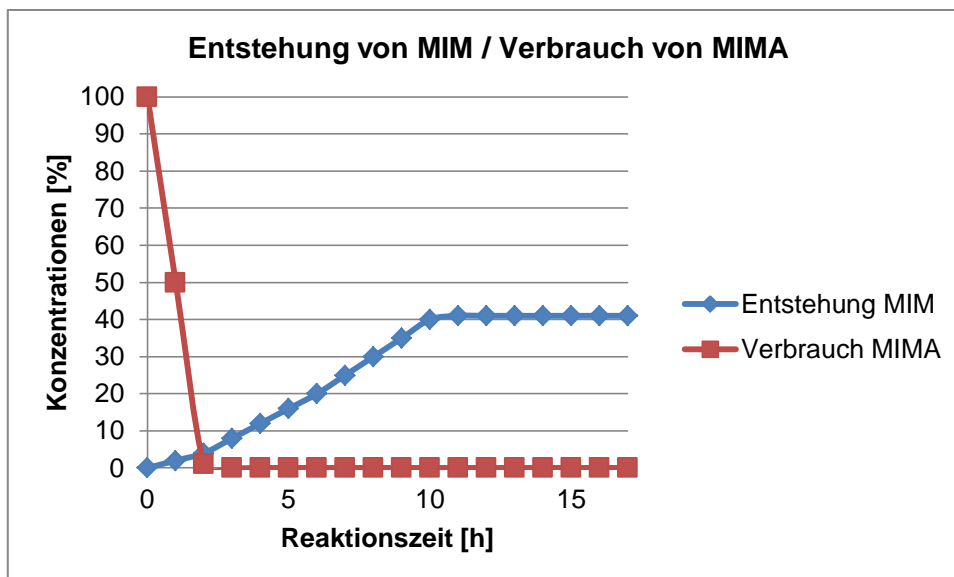


Abbildung 72: MIMA(7)-Verbrauch verglichen mit dem Entstehen des Produktes 6. Auch hier lassen sich deutlichen Ähnlichkeiten zu der in Kapitel 2 beschriebenen Reaktion erkennen.

Es war zu beobachten, dass die Entstehung des MIM-Bichromophors (**26**) zeitlich leicht verzögert nach der Entstehung des MIM (**6**) erfolgt. Bis die Umsetzung vollständig verlaufen ist, vergeht ebenfalls eine nennenswerte Zeit.

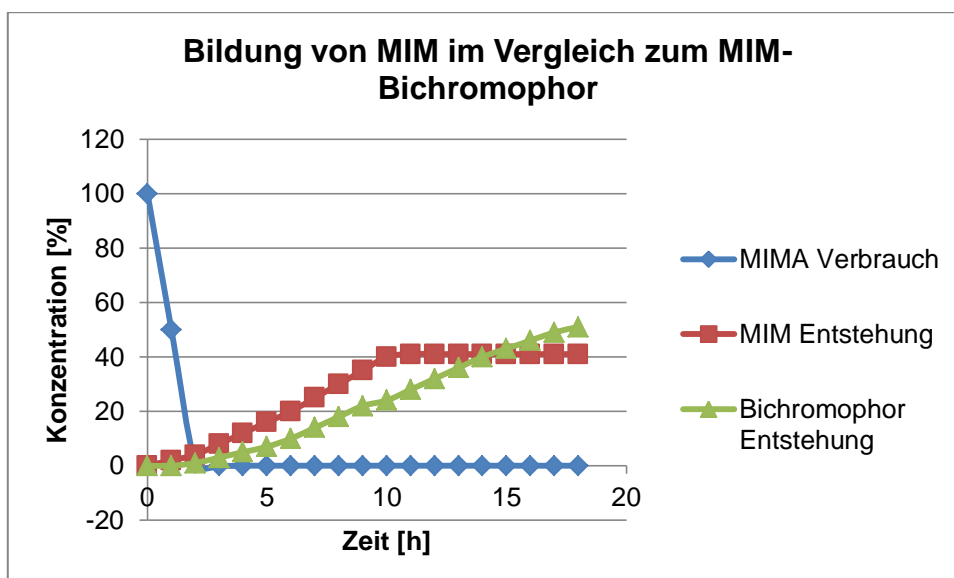


Abbildung 73: MIMA (7) Verbrauch, Entstehung von MIM und MIM-Bichromophor im Vergleich.

Die Versuche legen nahe, die Bildung des MIM-Bichromophores nicht zwangsläufig aus zwei MIMA erfolgen muss da zum Zeitpunkt der Entstehung des MIM-Bichromophores (**26**) schon die MIM-Monosäure (**8**) und in geringen Mengen auch schon MIM (**6**) vorhanden ist.

Da nur in seltenen Fällen weit über 50% erreicht werden konnten, besteht die Möglichkeit einer Reaktion mit einem der bereits entstandenen Produkte (**6**, **8**, **26**). Es wurde daher geprüft, ob eventuell eine Reaktion von **6** und **7** oder **7** und **8** sowie **6** und **6** eine Ausbeutesteigerung von **26** zu Folge hat.

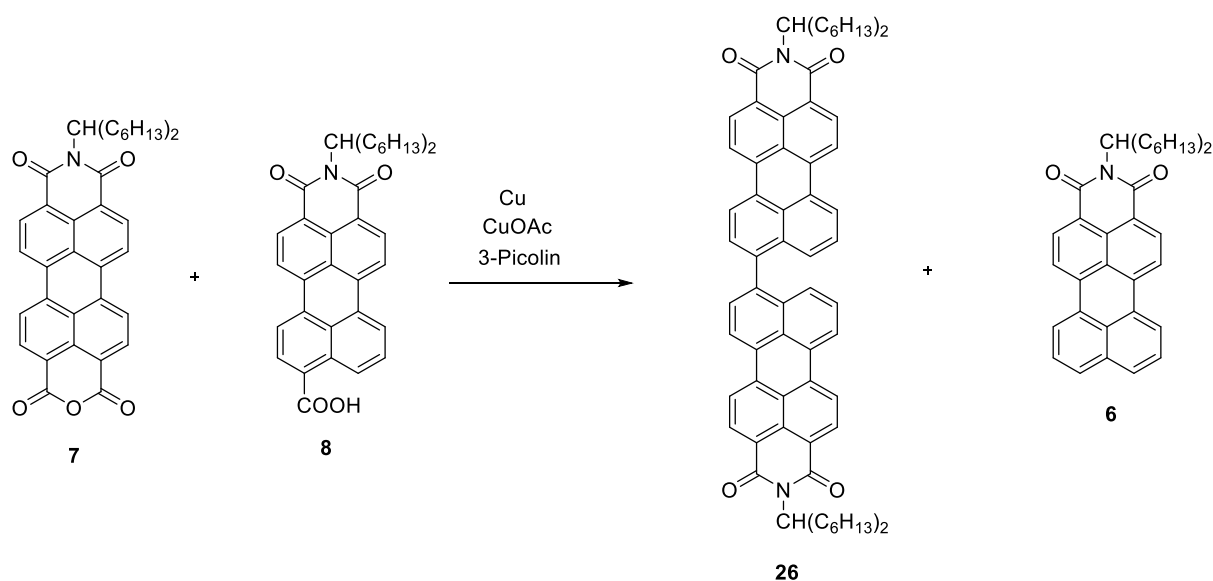


Abbildung 74: Knüpfung von **26** aus **7** und der bereits entstandenen MIM-Monosäure (**8**).

Gemessen an der eingesetzten Menge MIMA (**7**) sowie ausgehend von der eingesetzten Menge MIM-Monosäure (**8**) konnte kein Beweis für den in Abbildung 75 vorgeschlagenen Reaktionsverlauf gefunden werden. Die Ausbeute an **26** entsprach der der erwarteten Menge einer Reaktion ohne **8**.

Eine weitere Möglichkeit der Reaktion ist die Bildung des Produktes aus decarbonylierendem MIMA (**7**) und bereits vorhandenem MIM (**6**). Es wurde daher versucht MIM (**6**) und MIMA (**7**) zur Reaktion zu bringen.

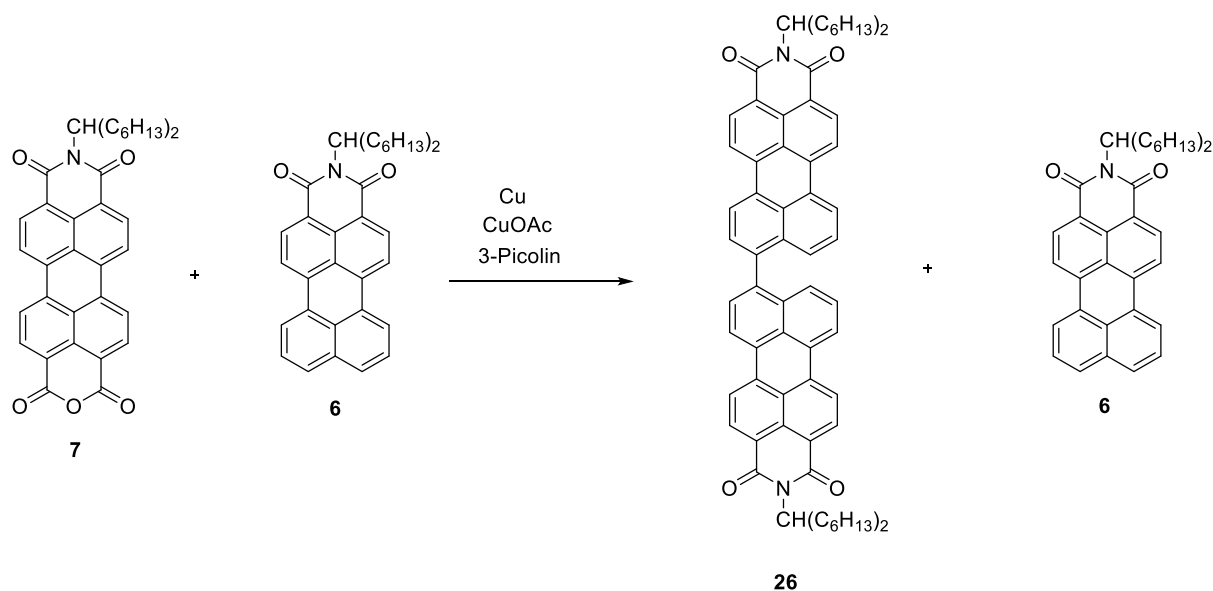


Abbildung 75: Reaktionsverlauf ausgehend von MIMA (7) und MIM (6) als mögliche Edukte der Reaktion zu 26.

Für die in Abbildung 75 vorgeschlagene Reaktion konnten sowohl ausgehend von der resultierenden Menge MIM (6) als auch ausgehend vom der Menge MIMA (7) keine Anhaltspunkte gefunden werden. Die Ausbeute an 26 entsprach der der erwarteten Menge einer Reaktion ohne 6.

Um die Testreihe zu komplettieren, wurde noch die verbleibende Möglichkeit getestet. Es handelt sich hierbei um die Reaktion zwischen MIM-Monosäure (8) und MIM (6) unter den bereits angewendeten Reaktionsbedingungen.

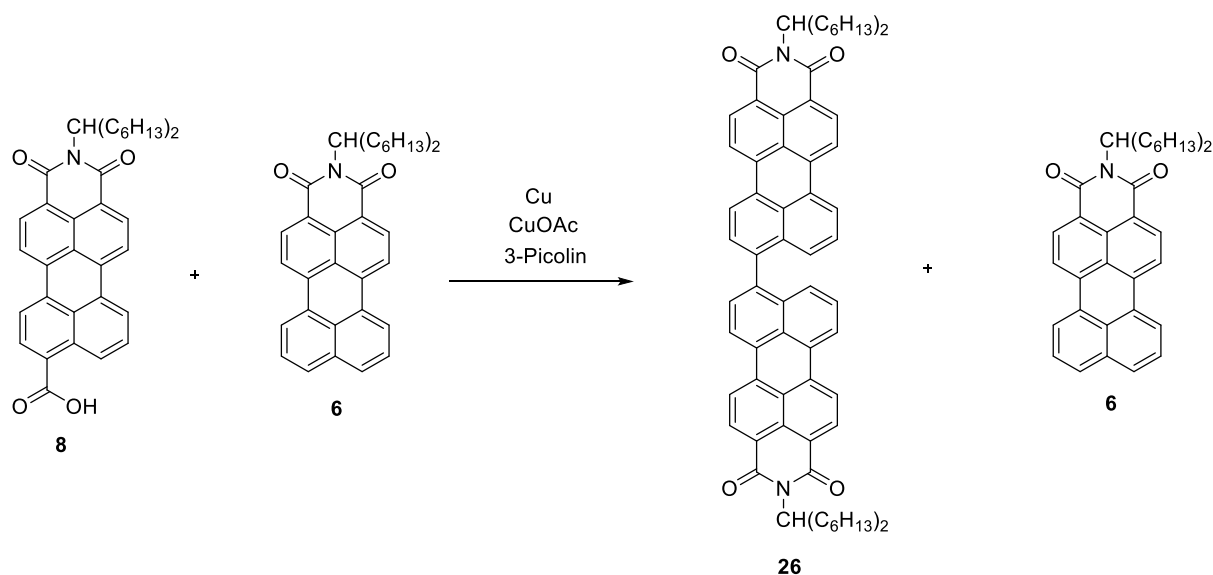


Abbildung 76: Reaktion von MIM (6) und MIM-Monosäure (8).

Es konnten auch hier keine aussagekräftigen Indizien für einen den in Abbildung 76 vorgeschlagenen Reaktionsverlauf gefunden werden. **26** konnte nicht erhalten werden.

Die durchgeführten Reaktionen legen nahe, dass die C-C-Verknüpfung von **26** gleich zu Anfang der Reaktion, mutmaßlich zeitgleich mit der Bildung von **8** aus der Decarbonylierungsreaktion von **7** stattfindet.

3.7 Kinetik der Teilreaktionen

Die durchgeführten Versuche belegen, dass die Knüpfung des MIM-Bichromophores in den ersten drei Stunden der Reaktion stattfindet. Abbildung 78 gibt einen Überblick über die bisher gesammelten Informationen zur Reaktion von **7** zu **26**.

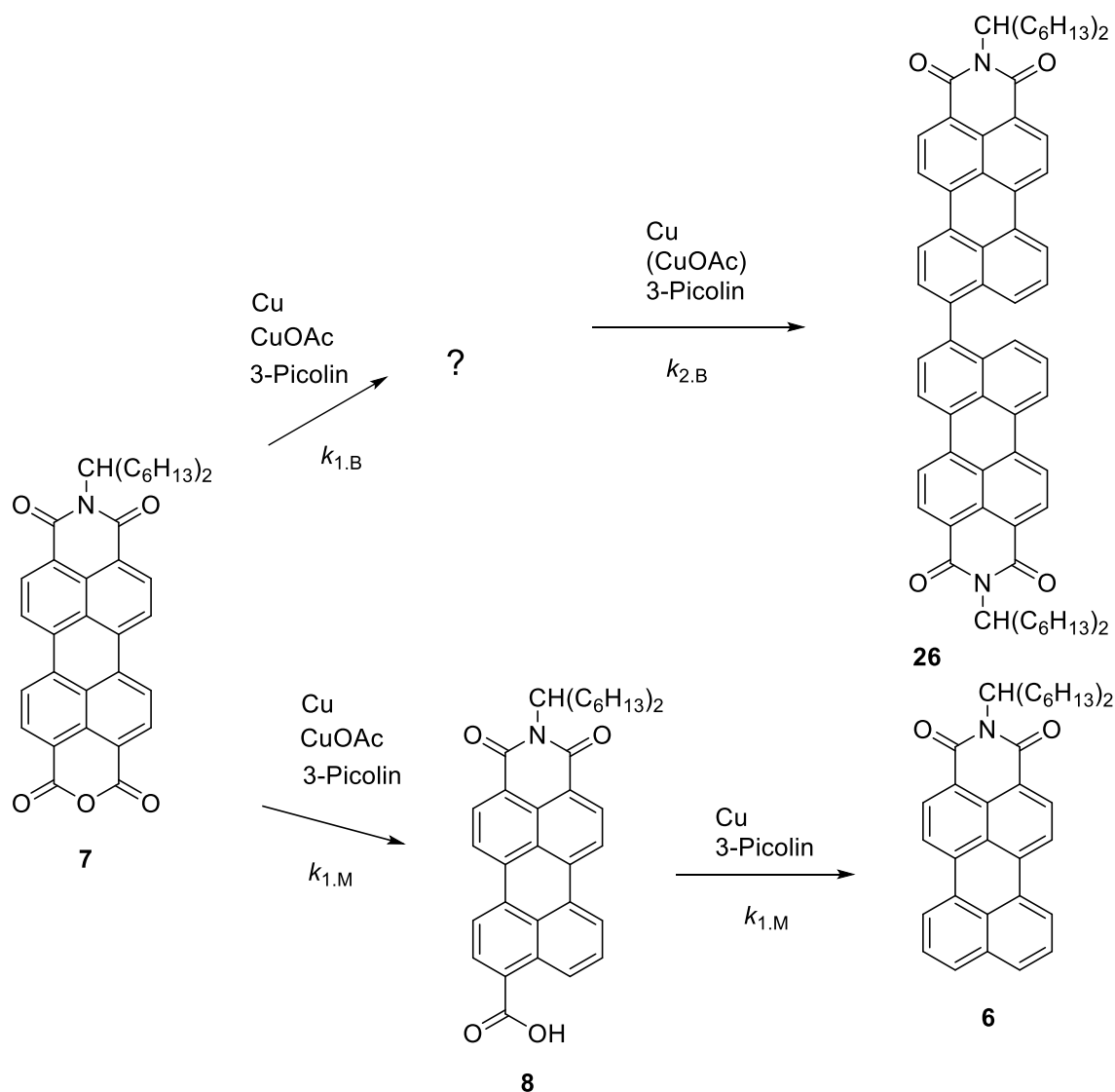


Abbildung 77: Überblick über die bisher erhaltenen Ergebnisse.

Aus den vorliegenden Ergebnissen lässt sich schließen, dass $k_{1,B}$ und $k_{1,M}$ gleichzeitig und mit ähnlicher Geschwindigkeit ablaufen. Es ist wahrscheinlich, dass die Bildung der Vorstufen zu **6** und **26** im ersten Schritt nach ähnlichen Mechanismen erfolgen. Die Decarbonylierung und die C-C Verknüpfung sind dementsprechend in der vorliegenden Reaktion von **7** zu **26** und **6** parallele und damit konkurrierende Prozesse.

Die zweite Teilreaktion, die in beiden Fällen zu den gewünschten Produkten **6** und **26** führt, zeigt in der Geschwindigkeit deutliche Unterschiede. Die Bildung des MIM-Bichromophores (**26**) nimmt unter den vorliegenden Bedingungen mehr Zeit in Anspruch wie die Bildung von MIM (**6**).

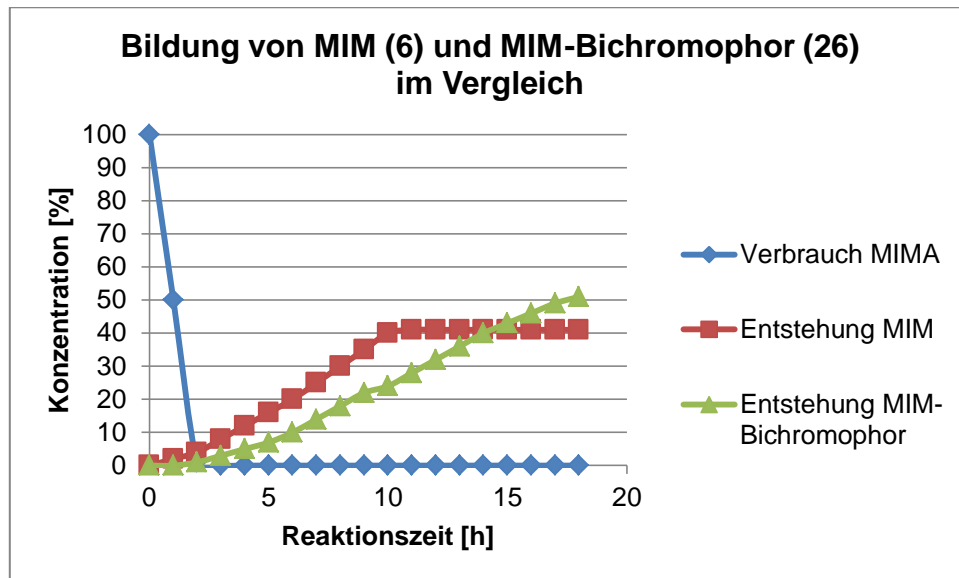


Abbildung 78: Bildung von MIM (**6**) im Vergleich zu MIM-Bichromophor (**26**).

Das Ergebnis lässt sich also wie folgt beschreiben:

$$k_{1.B} \sim k_{1.M}$$

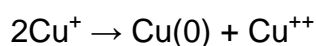
$$k_{2.B} < k_{2.M}$$

Ein Rückschluss auf die Unterschiede im Reaktionsmechanismus kann bisher noch nicht gezogen werden.

3.8 Reaktionsmechanismus

Um Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus ziehen zu können, wurden zunächst noch Versuche ohne die Zugabe von Kupfer(I)acetat durchgeführt. Es ist bekannt, dass Kupfer(I) bei ausreichender Verfügbarkeit und räumlicher Nähe eine Disproportionierungsreaktion eingehen kann^[22]. Um die Unterschiede unter anderem auf die schon erwähnte, bessere Solvatisierbarkeit des Kupferacetats zurückzuführen wurde ein Versuch nur mit der Anwesenheit von Kupfer(I)acetat durchgeführt.

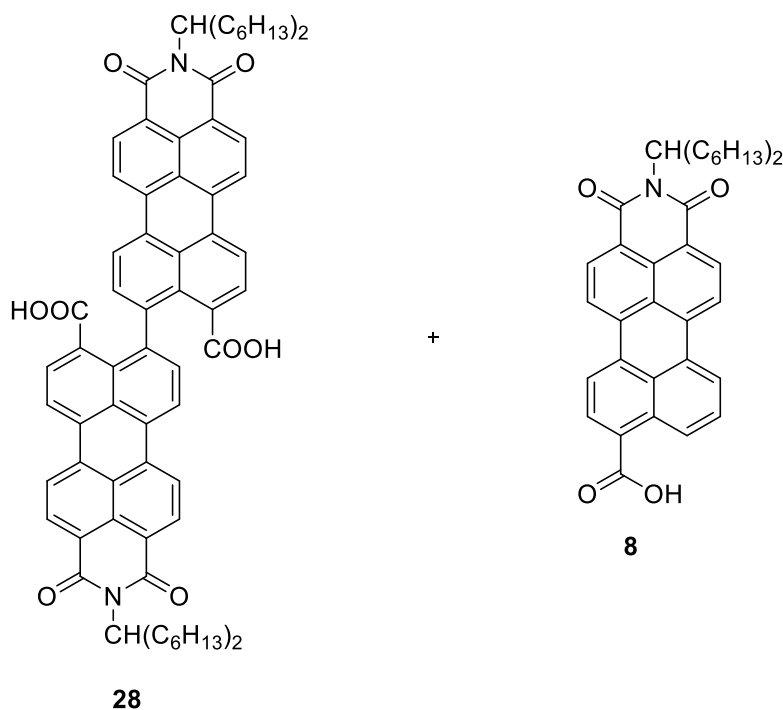
Die Versuche wurden mit 3.1 Äquiv. Kupfer(I)acetat durchgeführt. Es konnten ~50% Gesamtausbeute, MIM (**6**) und MIM-Bichromophor (**26**), erhalten werden. Das Verhältnis von MIM (**6**) zu MIM-Bichromophor (**26**) betrug dabei etwa 2:3. Es wird davon ausgegangen, dass Kupfer(I) aufgrund der hohen Verfügbarkeit im Verlauf der Reaktion disproportioniert.



Eine weitere Kupferspezies mit der die Reaktion ohne die Zugabe von Kupfer(0) möglich ist konnte nicht gefunden werden. Es wird, den Ergebnissen entsprechend, davon ausgegangen, dass die Unterschiede in der Verwendung von Kupfer(I)acetat und Kupfer(I)chlorid in erster Linie durch die geringere Löslichkeit von Kupfer(I)chlorid bedingt ist.

3.9 Reaktion bei niedrigen Temperaturen. Versuch der Synthese von MIM-Bichromophor-Mono- und Disäure.

Zunächst wurde die Reaktion, analog zu der Vorgehensweise in Kapitel 2 bei der Synthese der MIM-Monosäure (**8**), bei ca. 80 °C durchgeführt. Nach 13.5 Stunden wurde die Reaktion abgebrochen da sämtliches Edukt **7** aufgebraucht war. Es wurden folgende Produkte erwartet.



Neben den erwarteten Produkten **28** und **8** mit einem Molekulargewicht von $m/z = \sim 1093$ (**28**) und $m/z = 547$ wurden noch vier weitere Produkte gefunden.

M1 ~ 1093 (MIM-Bichromophordisäure (**28**))

M2 ~ 1066

M3 ~ 1050

M4 ~ 1034

M5 ~ 1018

MIM-Monosäure (**8**) ~547

Eine säulenchromatographische Trennung der Produkte zur genauen Charakterisierung war nicht erfolgreich. Vermutet wird sowohl eine starke Interaktion der Produkte untereinander so wie eine sehr schlechte Löslichkeit basierend auf den von der MIM-Monosäure (**8**) bekannten Löslichkeitseigenschaften.

Die folgenden Interpretationen basieren lediglich auf MALDI-TOF Spektroskopischen Ergebnissen.

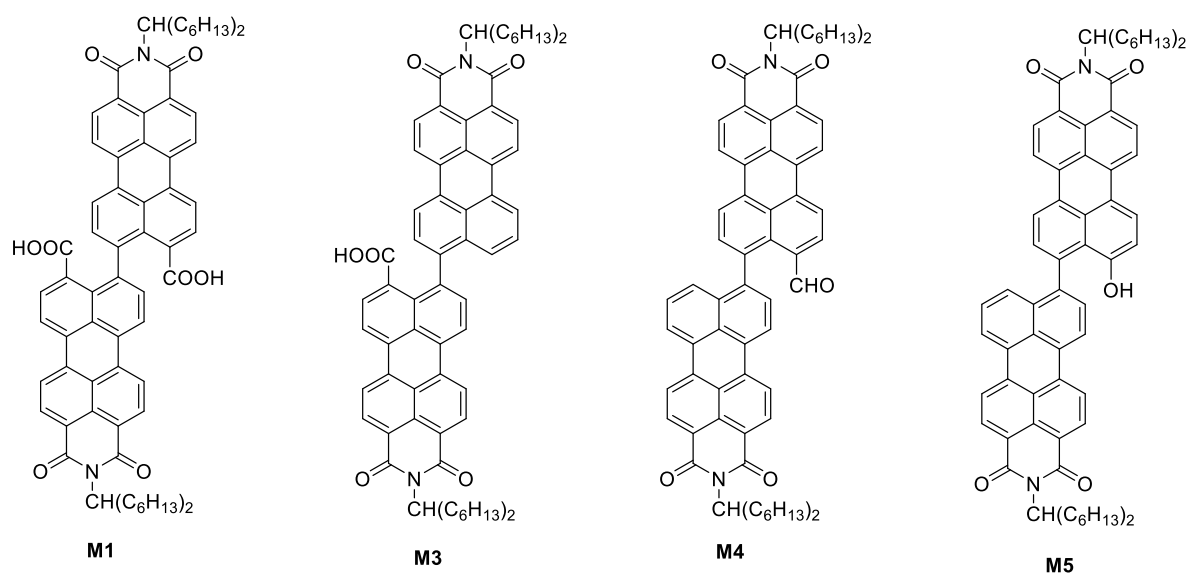


Abbildung 79: Vermutete Produkte aufgrund MALDI-TOF-Spektroskopischen Ergebnissen.

Eine quantitative Aussage über die Produktverteilung war aufgrund der schlechten Trennbarkeit nicht erfolgreich. Es konnte durch weitere Messungen festgestellt werden, dass nur die Produkte M1 und M3 im weiteren Reaktionsverlauf, also bei der Erhöhung der Temperatur auf 155 °C, „verbraucht“ wurden. M4 und M5 sowie M2 waren nach Beendigung der Reaktion noch nachweisbar. Auf den Versuch, die Zwischenprodukte zu separieren und zu analysieren wurde verzichtet.

3.10 Vergleich der Reaktionsmechanismen

Wie schon bei der Reaktion von **7** zu **6** vorgestellt, wurde davon ausgegangen, dass Kohlenmonoxid zunächst das Molekül verlässt. Die Schwierigkeit einen adäquaten Reaktionsmechanismus aufzustellen besteht darin, die fehlende C-C Verknüpfung bei der Verwendung von CuCl zu interpretieren. Versuche mit anderen Molekülen haben ergeben, dass es durchaus auch bei der Verwendung von CuCl zu Knüpfungsreaktionen kommen kann. Es besteht eine Abhängigkeit von Produkt, Löslichkeit und Reaktionsgeschwindigkeit ob es zu einer Decarbonylierung oder eine C-C Verknüpfung kommt.

Die verbleibenden Möglichkeiten sehen einmal Kupfer(I) bzw. Kupfer(II) als Ligand beider zu verknüpfenden Verbindungen vor und als weitere Realisierung die Reaktion an der Kupferoberfläche.

Wie bereits in Kapitel 2 vorgestellt ist nachfolgend die vermutete Reaktion von **7** zu **8** abgebildet.

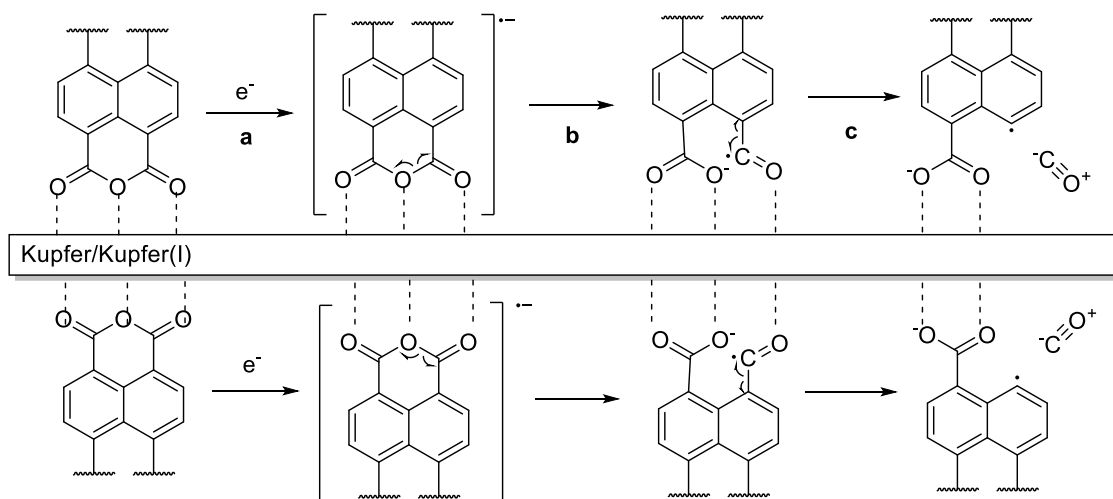


Abbildung 80: „Parallel“ ablaufenden Decarbonylierungen von **7** in räumlicher Nähe.

Schritt 1 der Reaktion besteht dabei vermutlich aus der schon in Kapitel 2 vorgestellten Decarbonylierung. Wie schon in Kapitel 2 vorgestellt, sieht Schritt **c** eine weiteren Elektronenübertragung und die darauf folgenden Protonierung, mutmaßlich eines durch die Kupferoberfläche gut stabilisiertes Arylradikal, vor.

Ein Hinweis auf den Verlauf der Reaktion ist durch die erfolgreiche Verwendung von lediglich 3.1 anstatt 4 Äquivalenten Kupfer(I) gegeben.

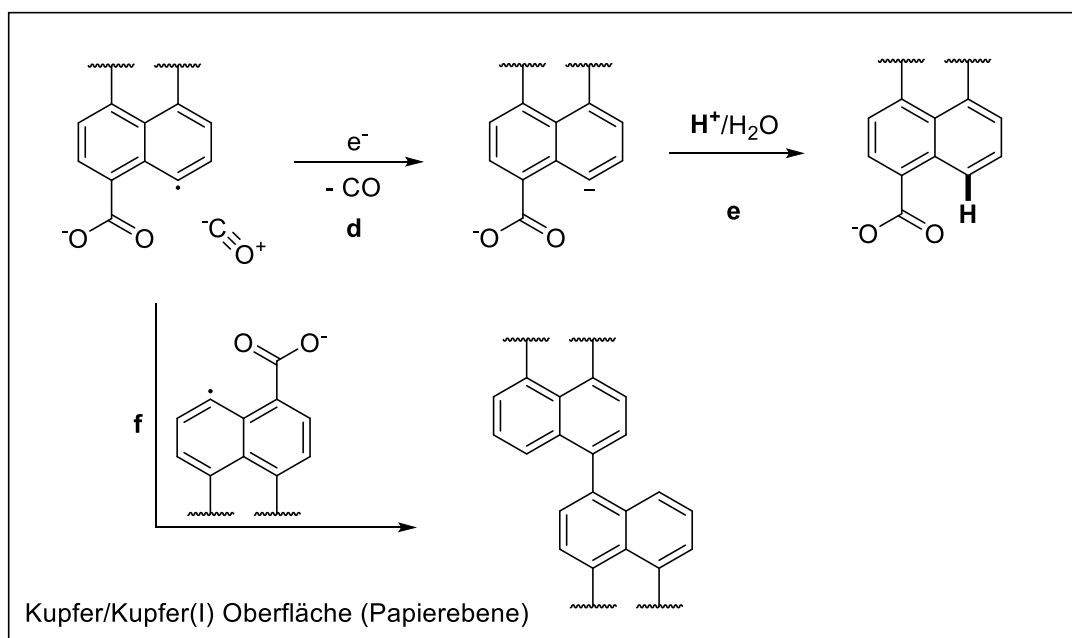


Abbildung 81: Vermuteter Reaktionsverlauf . Zwei durch die Kupferoberfläche stabilisierte Phenylradikale rekombinieren unter einer C-C Verknüpfung. Die Kupferoberfläche ist in der Papierebene Dargestellt

Es wird vermutet, dass bei hinreichender Nähe der Verbindungen zusätzlich zu Reaktionsweg **d** auch **f** möglich wird. Die C-C Verknüpfung konkurriert dabei mit einer weiteren Elektronenübertragung an **d** und dem daraus resultierenden Weg zu **8**. Ist ein weiteres Elektron übertragen worden, kann keine Rekombination unter C-C-Verknüpfung stattfinden. Bestimmend für Reaktionsweg **d** oder **f** sind zahlreiche Faktoren. Unter anderen müssen viele Decarbonylierungen möglichst zeitgleich in räumlicher Nähe erfolgen um die Wahrscheinlichkeit für eine Rekombination zu **28** zu erhöhen. Ein geringes Lösemittelvolumen so wie eine sehr gute Löslichkeit der eingesetzten Kupfer(I)-Verbindung ist, im Fall von **7** als Edukt, vorteilhaft. Wird stattdessen wie in Kapitel 4 vorgestellt ein anderes Anhydrid als Edukt verwendet muss auch die Kupfer(I)-Verbindung angepasst werden. Kann keine passende Kombination aus Reaktionstemperatur, Cu(I) und Lösemittelmenge gefunden werden, sinkt die Wahrscheinlichkeit einer C-C-Verknüpfung und damit die Ausbeute der Reaktion.

Aus den weiteren Untersuchungsergebnissen ist zu folgern, dass die in Schritt **f** entstehende MIM-Bichromophordisäure (**28**), kein stabiles Produkt ist.

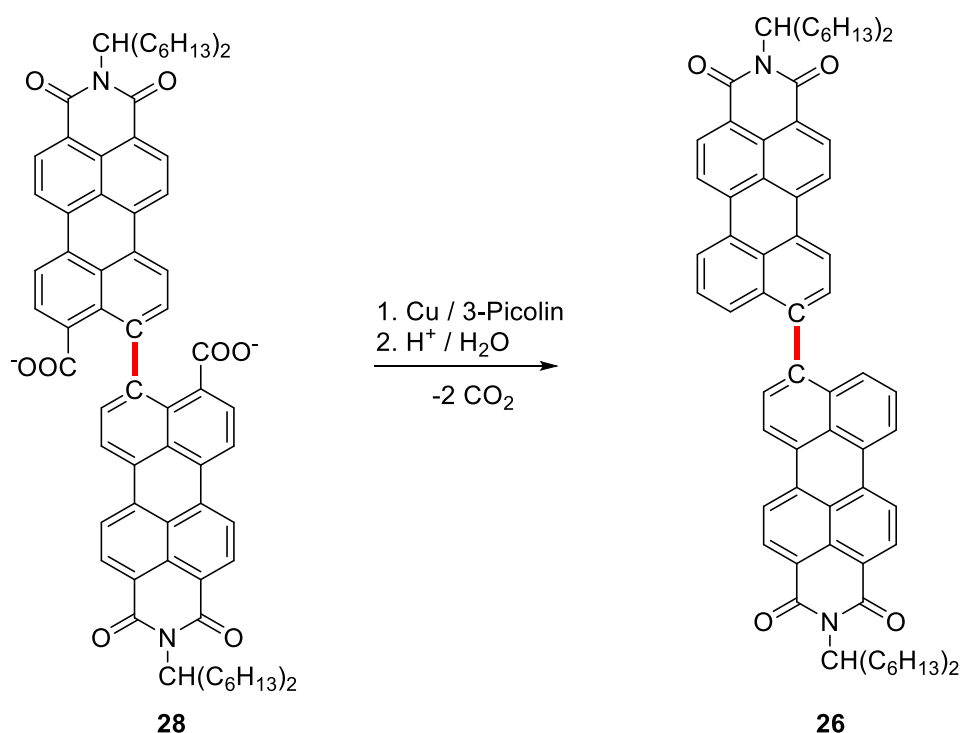


Abbildung 82: Vermuteter Reaktionsweg der Decarboxylierungsreaktion nach der C-C-Verknüpfung

Da eine quantitative Bestimmung der Zwischenprodukte nicht erfolgreich war und deren Identifizierung nur partiell gelang, kann über die genaue Produktverteilung nur spekuliert werden. Eine plausible Erklärung ist die Bildung der hochmolekularen Vorstufen zum Produkt (**26**) bereits in den ersten 3 h der Reaktion.

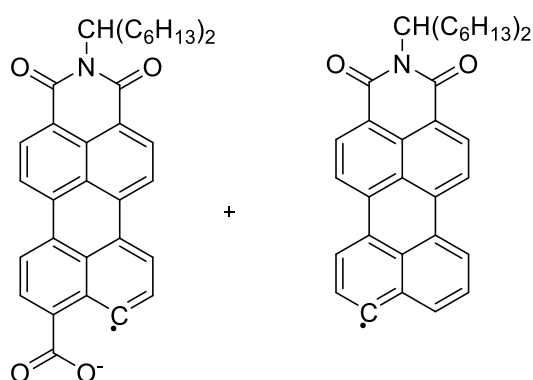


Abbildung 83: Mögliche freie Zwischenprodukte der Reaktion von 7.

Die Theorie einer Rekombination der decarbonylierten Verbindung wurde durch eine Reaktion an der Kupferoberfläche ergänzt. Eine Reaktion die vollständig auf der Kupferoberfläche stattfindet ist wahrscheinlich, da freie Radikale, wie in Abbildung 83

dargestellt, die nicht an der Kupferoberfläche stabilisiert sind eine Vielzahl von Nebenreaktionen zur Folge hätten.

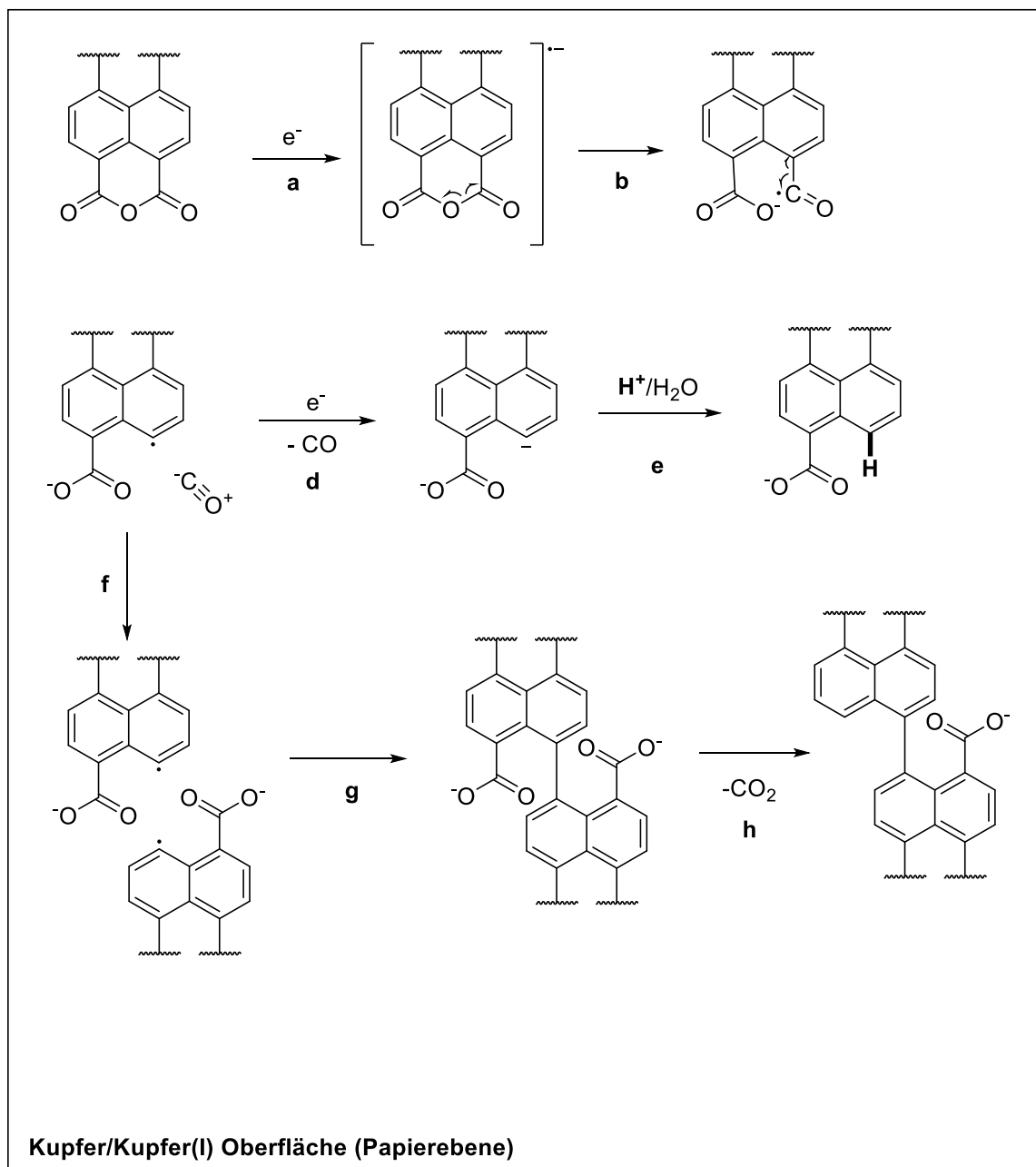


Abbildung 84: Mögliche Reaktion auf der Kupferoberfläche zu 26. Die sich bildenden Radikale werden an der Oberfläche stabilisiert. Als Konkurrenzreaktion findet die Bildung von 6 statt.

In Abbildung 84 ist der vollständige vorgeschlagene Reaktionsmechanismus von **7** zu **8** und **50** dargestellt.

Die Rekombination erfolgt ebenfalls auf der Metalloberfläche. Es gelang nicht einen stabilen Komplex zu isolieren.

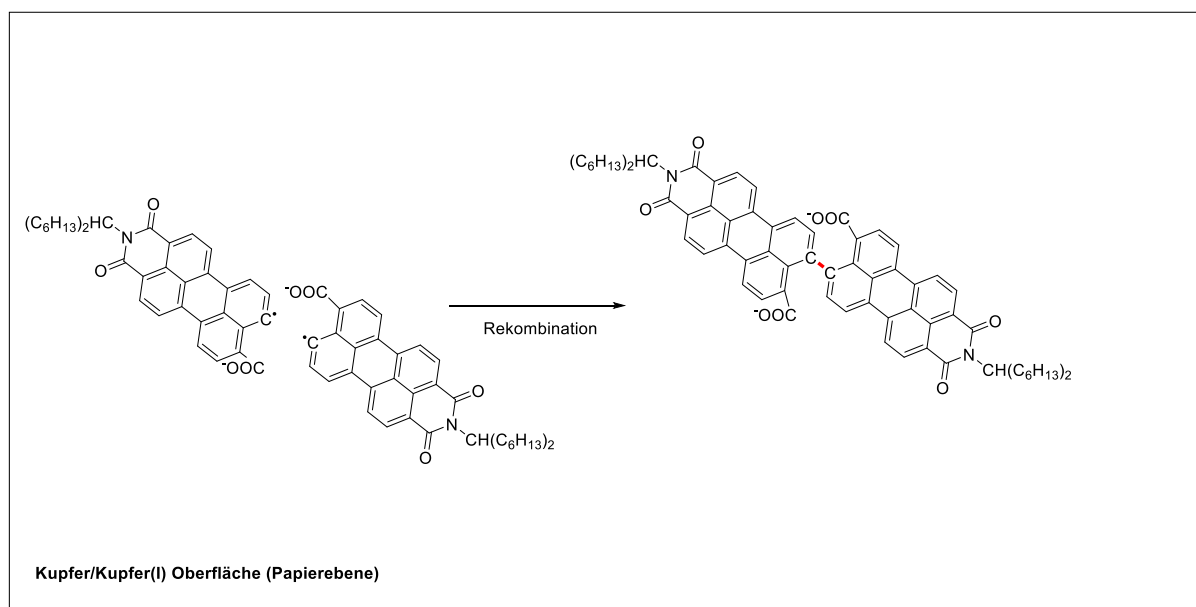


Abbildung 85: Rekombination der Arylradikale von 8 an der Kupferoberfläche.

Es folgt die Decarboxylierung von 50 zum gewünschten Endprodukt 26. Nach den in Kapitel 3 vorgeschlagenen Mechanismen.

3.11 Weitere Umsetzungen von aromatischen Anhydriden

Wie schon in Kapitel 2 beschrieben, ist eine Besonderheit der Reaktion die stöchiometrische Verwendung der Metalle um eine fast vollständige Umsetzung zu ermöglichen. Wie bereits in Kapitel 2 beschrieben kann also eine Funktion als Katalysator, ausgenommen die Kupfer(0)-Spezies, ausgeschlossen werden.

Versuche andere Anhydride zu koppeln waren ebenfalls erfolgreich. So konnte aus Naphthalinanhydrid ebenfalls ein entsprechender Bichromophor synthetisiert werden.

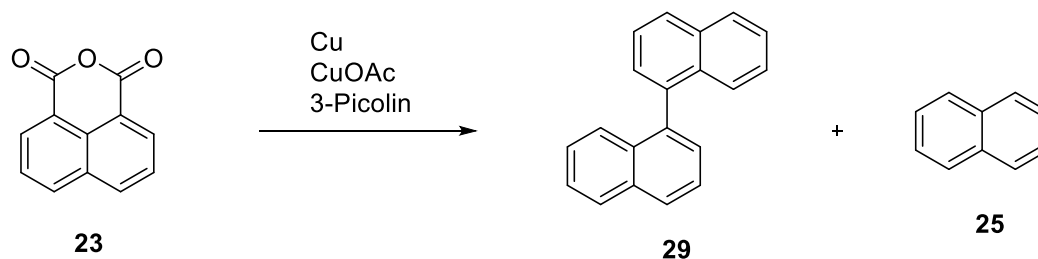


Abbildung 86: Schematische Darstellung der Umsetzung von Naphthalinanhydrid zu 29 und 25

Es konnte auch an diesem Beispiel festgestellt werden, dass die Produktverteilung stark von den gewählten Reaktionsbedingungen, vor allem von der verwendeten Menge 3-Picoline, abhängig ist. Die Synthese gelang nur nach zahlreichen Vorversuchen um ausreichend geeignete Reaktionsbedingungen zu ermitteln.

In Kapitel 4 werden einige Verbindungen vorgestellt, deren Synthesemöglichkeiten stark von den Reaktionsbedingungen abhängen. Es wird ebenfalls ein Beispiel vorgestellt bei dem die Verwendung von CuCl als „Knüpfungsreagenz“ wesentlich effektiver ist als Kupfer(I)acetat. Auf die genauen Reaktionsbedingungen und die damit verbundenen Herausforderungen wird in Kapitel 4 eingegangen.

Es gelang ebenfalls eine Fünfringverknüpfung zu erreichen. So konnte aus dem Benzoperylen (**12**) mit Hilfe des Kupferreagenzes der entsprechende Bichromophor synthetisiert werden. Da die Aufreinigung sich ebenfalls sehr schwierig gestaltete wurde auf eine umfassende Charakterisierung verzichtet.

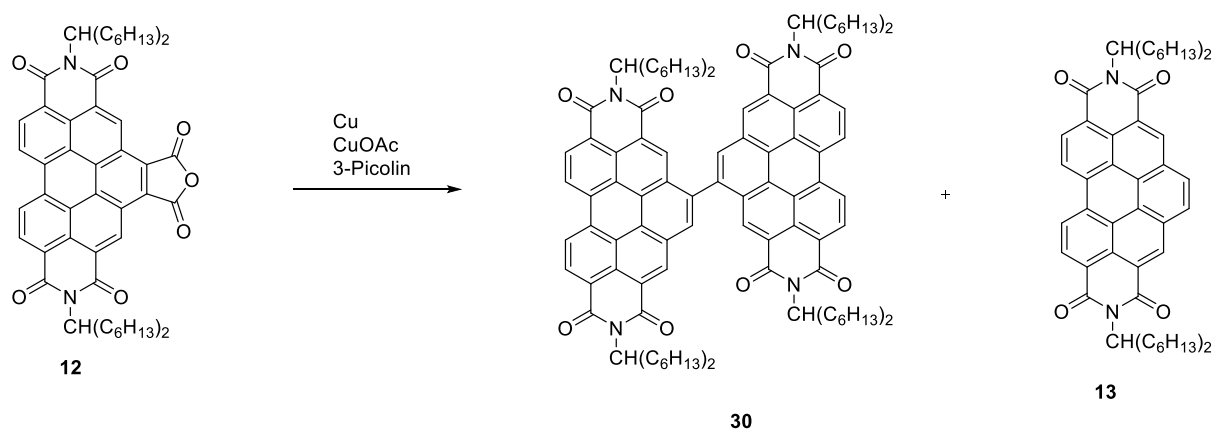


Abbildung 87: Synthese von Bichromophoren mit aromatischen, aromatischen fünfring Anhydriden.

3.12 Wirtschaftlichkeit, optimales Ergebnis für die Synthese des Bichromophors

Der MIM-Bichromophor bietet zahlreiche Möglichkeiten der Funktionalisierung und der Verwendung in weiten Bereichen der Farbstoffchemie. Eine sehr interessante Verbindung ist zum Beispiel das aus dem MIM-Bichromophor synthetisierbare Quaterrylen (**31**) das einen hohe Absorptions- und Emissionskoeffizienten im nahen Infrarot-Bereich zeigt. Neben zahlreichen anderen Eigenschaften kann das Absorptionsverhalten für die Solartechnik von großer Bedeutung sein. Eine alternative Synthese verläuft über die Bromierung von MIM (**6**). Auf diesem Weg ist es möglich, eine sehr hohe Ausbeute des MIM-Bichromophors (**26**) zu erhalten.

Damit MIM (**6**) nicht als Nebenprodukt der Reaktion vernichtet werden muss, wurde folgender Reaktionsverlauf als optimale Alternative gewählt.

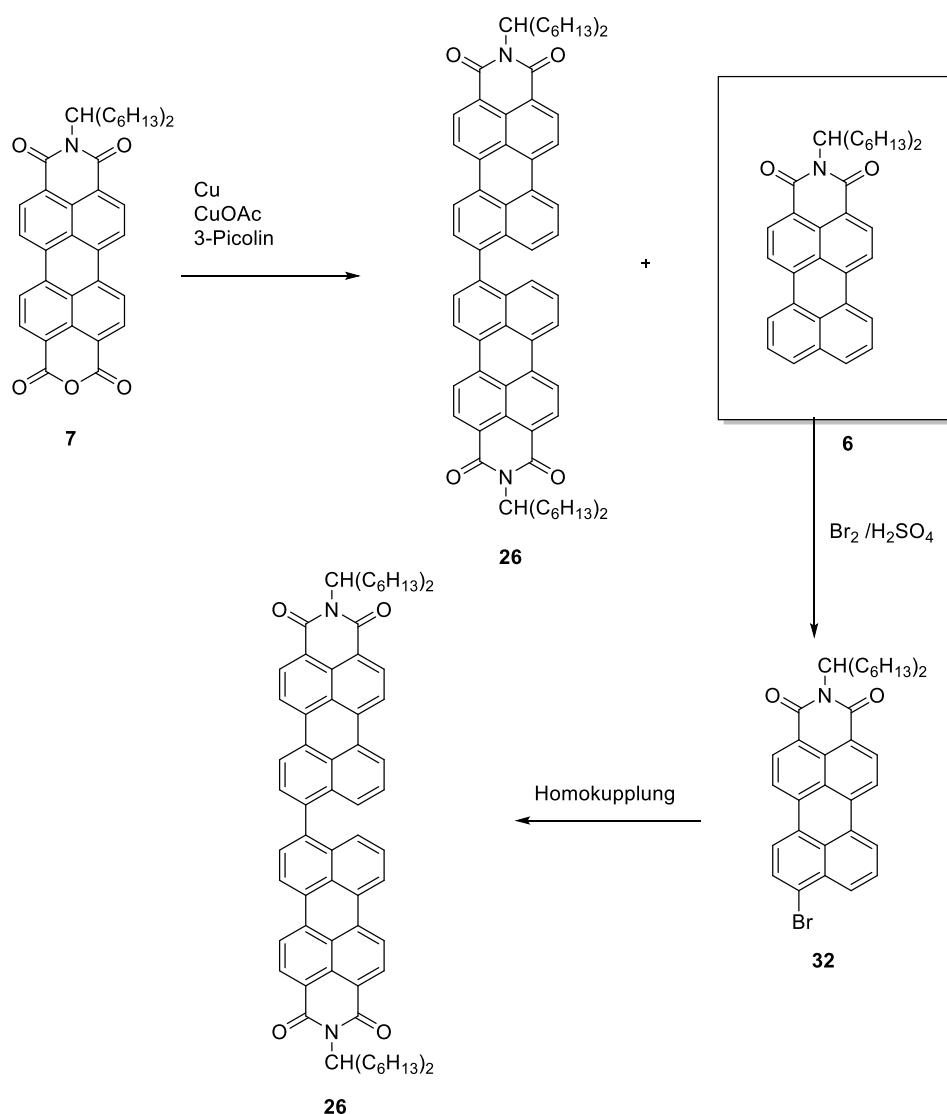


Abbildung 88: Optimale Synthesen des MIM-Bichromophores (26) mit maximalen Ausbeuten.

Auf diesen Wegen können bis zu 85% Gesamtausbeute ausgehen vom MIMA (7) erhalten werden. Die Aufreinigung der Reaktionsmischung erfolgte bisher schwerpunktmäßig mit Chloroform. Für Moleküle mit einem ausgedehnten π -System wie dem MIM-Bichromophor (26) hat sich Toluol als sehr effektive Alternative herausgestellt.

3.13 Reinheit der Kupfer(I)-Verbindung bzw. des CuOAc.

Erste Versuche zu Reaktion zum Bichromophor haben gezeigt, dass nicht unbedingt reines Kupfer(I)acetat für die Umsetzung erforderlich ist. Es kann auch elementares Kupfer in wenig Eisessig suspendiert werden. Anschließend muss die Essigsäure restlos bei über 100 °C entfernt und das erhaltene Pulver getrocknet werden.

Mit dem auf diese Weise hergestellten Reagenz können Ausbeuten von bis zu 45% MIM-Bichromophor (**26**) erhalten werden.

3.14 Rolle der Protonen bei der Reaktion

Wie schon bei der in Kapitel 2 beschriebenen Reaktion stellt sich auch bei der Synthese des MIM-Bichromophores (**26**) die Frage nach der Herkunft der Protonen.

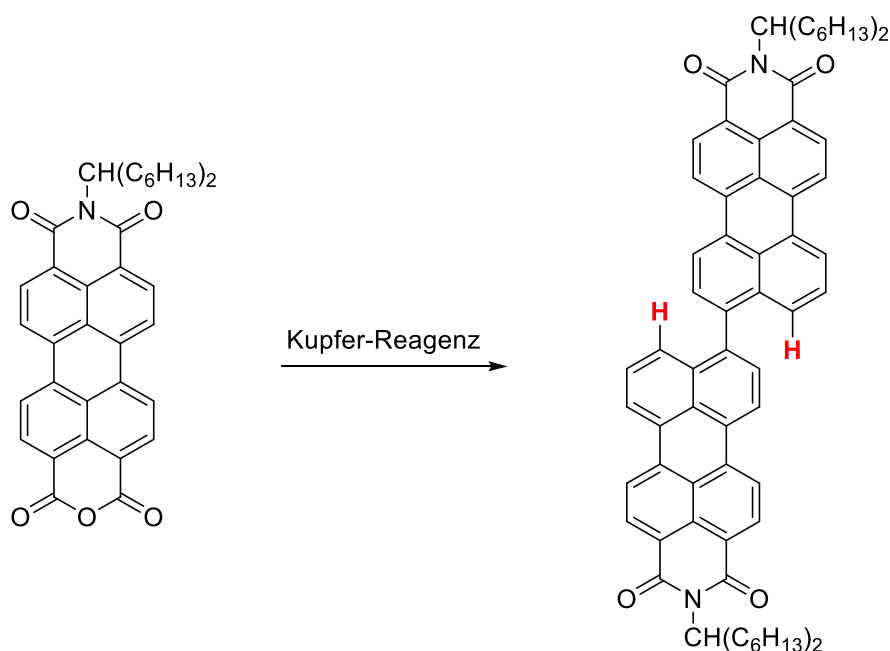


Abbildung 89: Benötigte Protonen bei der Reaktion zu (**26**)

Zum Nachweis für die Herkunft der Protonen wurde der Reaktion von K. Weiland^[16], wie schon in Kapitel 2 beschrieben, D₂O zugesetzt. Es konnte sowohl der einfach, als auch doppelt deuterierte Bichromophor erhalten werden.

Die teil- oder vollständig deuterierten Produkte belegen ebenfalls die Ähnlichkeit der beschriebenen Reaktionen.

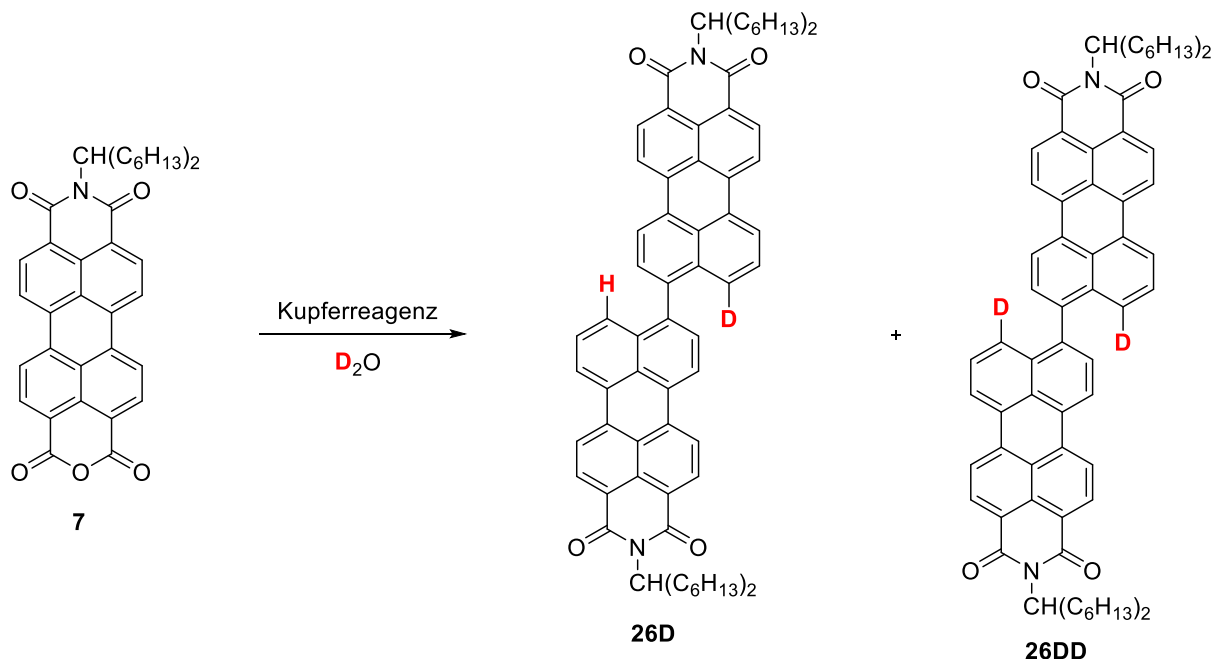


Abbildung 90: Deuterierung des Reaktionsproduktes (26).

Position und Zugabe entsprechen den in Kapitel 2 verwendeten Bedingungen und stützen die Theorie, dass es sich bei den vorliegenden Reaktionen zu **6** und **26** um ähnliche Prozesse handelt.

Es kann davon ausgegangen werden, dass die notwendigen Produkten wie bei der Reaktion zum MIM (**6**) durch das Restwasser im Reaktionsgefäß und im Lösemittel so wie auch auf der Kupferoberfläche bereitgestellt werden. Ein Versuch die Reaktion durch Zugabe größerer Wassermenge zu beschleunigen oder die Ausbeute zu verbessern blieb erfolglos.

3.15 Diskussion und Zusammenfassung der in Kapitel 2 und 3 beschriebenen Reaktionsmechanismen

3.15.1 Gemeinsamkeiten der Reaktionen mit Kupfer(I)chlorid und Kupfer(I)acetat

Beide Reaktionen zu **6** und **26** können nicht als Gesamtreaktion betrachtet werden. Es handelt sich jeweils um zwei Teilreaktionen deren Produkte unter ähnlichen Bedingungen zu den gewünschten Produkten in einer „One-Pot-Reaktion“ weiterreagieren können.

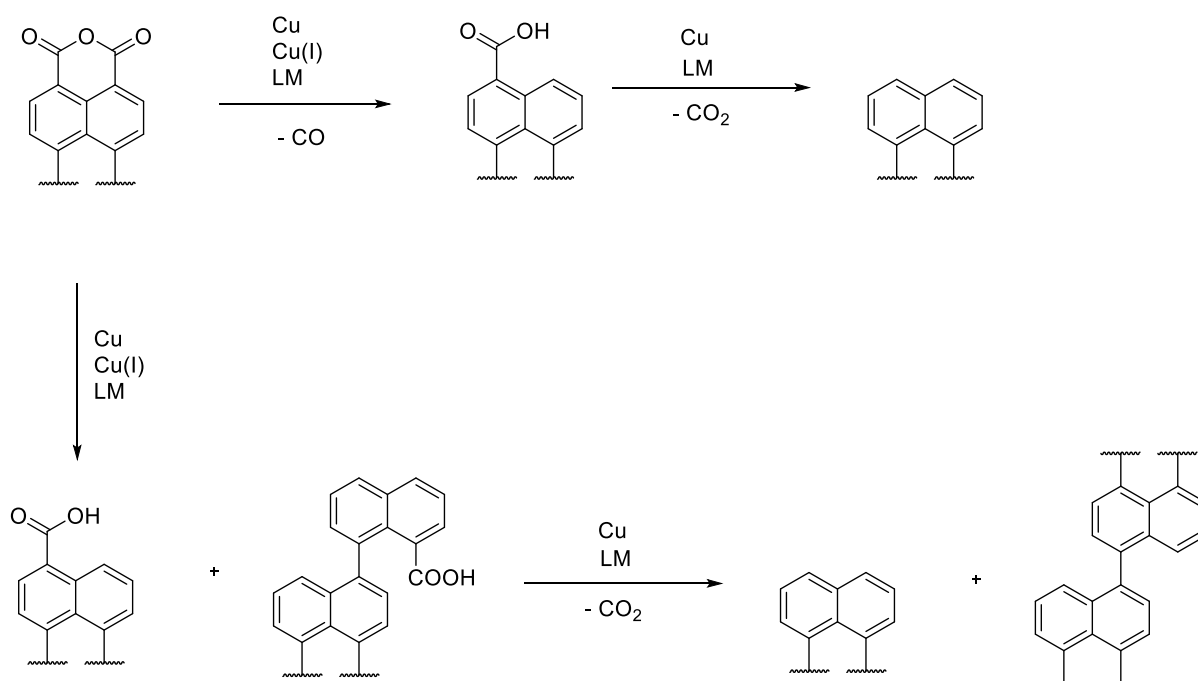
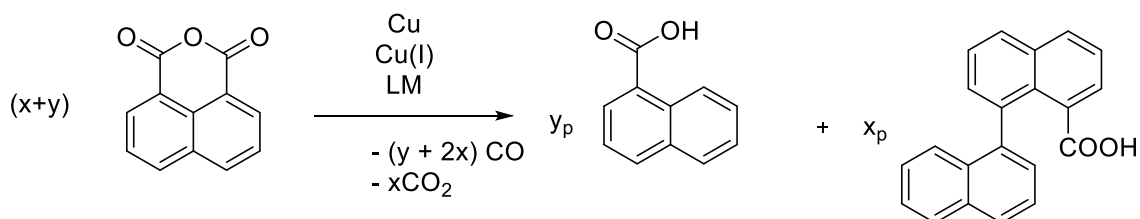


Abbildung 91: Vereinfachte, schematische Darstellung der Reaktionswege zu **6** und **26** sowohl zum decarboxylierten als auch zum C-C-Verknüpften Produkt.

Ob der erste Schritt der Reaktion in einer C-C-Verknüpfung mit angeschlossener Decarboxylierung oder in der Decarbonylierung resultiert hängt von der Menge des Lösemittels, des Lösemittels und der verwendeten Kupfer(I)-Verbindung ab. Die Durchgeführten Versuche haben gezeigt, dass das Resultat je nach der verwendeten Edukt-Menge individuell eingestellt werden kann. Am Beispiel des MIM (**6**) und den MIM-Bichromophors (**26**) wurde umfassend dargestellt wie die Zusammenhänge von

Lösemittel und Konzentrationen zueinander stehen. Es kann also eine allgemeine Reaktionsgleichung, wie in Abbildung 92 zu sehen ist, formuliert werden.

Reaktion 1, die Decarbonylierung und C-C-Verknüpfung:



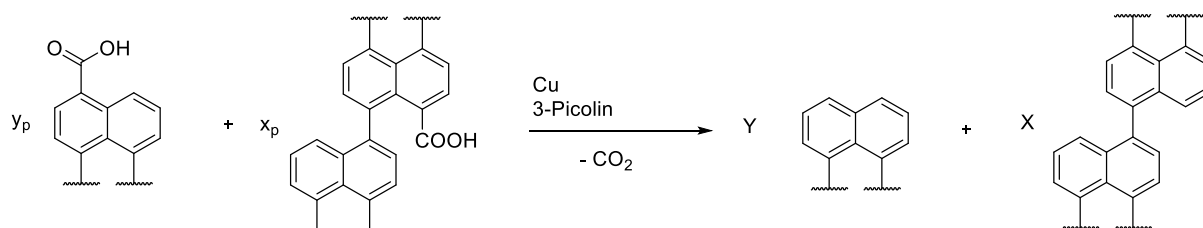
$(x + y)$ = Menge des eingesetzten Edukts

y_p = Menge des Produkts aus der Decarbonylierung

x_p = Menge des Produkts aus der C-C-Verknüpfung

Abbildung 92: Allgemeine Reaktionsgleichung bei der Verwendung des Kupferreagenzes

Die Naphthyleinheit steht stellvertretend für zahlreiche Aromatische System mit einer Anhydridfunktion steht. $(x+y)$ stehen jeweils für die Menge des eingesetzten Edukts, zum Beispiel **7**. y_p steht auf der Seite der Produkte für die Menge des Produktes das aus Der Decarbonylierungsreaktion entsteht, zum Beispiel **8**. x_p steht für die Menge des Produktes aus einer C-C-Verknüpfung, zum Beispiel **50**. Wird eine große Lösemittelmenge verwendet, geht x_p gegen null. Maximal sind bisher 50-60% des C-C-Verknüpften Produktes x_p , wie zum Beispiel nach anschließender Decarboxylierung **26**, möglich.

Reaktion 2

y = Menge Edukt 1

x = Menge Edukt 2

y_p = Menge des resultierenden Produktes aus Edukt y

x_p = Menge des resultierenden Produktes aus Edukt x

Abbildung 93: Verallgemeinerung der Decarboxylierungsreaktion.

Reaktion 2 ist eine einfache Decarboxylierung der in **Reaktion 1** gebildeten Produkte. Reaktionsdauer und Reaktionstemperatur sind allerdings extrem niedrig und bisher einzigartig bei den vorliegenden Systemen und unter den gefundenen Reaktionsbedingungen. Für die aus der in Abbildung 92 beschriebenen Reaktion kann die anschließende Weiterreaktion wie in Abbildung 93 zu sehn ist formuliert werden. Die in Reaktion 1 entstehenden Produkte y_p und x_p werden zu den Endprodukte Y und X umgesetzt. Die Entscheidung über die Produktverteilung wird dabei in Reaktion 1 getroffen. Die Decarboxylierung der in Reaktion 1 gebildeten Produkte läuft, nach den bisherigen Erkenntnissen, eins zu eins ab.

Die Konzentration des Lösemittels und der verwendeten Kupfer- bzw. Kupfer(I)-Mengen unterscheidet sich von Edukt zu Edukt. Es konnte ein allgemeiner Hinweis auf die Mindestkonzentrationen gefunden werden.

Für **Reaktion 1** lässt sich eine bei den vorliegenden Systemen, einheitliche zeitliche Abfolge feststellen. In den erste drei Stunden der Reaktion wird das Edukt komplett verbraucht und ein bisher nicht näher identifiziertes Produkt gebildet. Die C-C-Knüpfung verläuft etwas langsamer da die Reaktion vermutlich über ein nicht identifiziertes Produkt P, wie in Abbildung 94 zu sehen ist, verläuft.

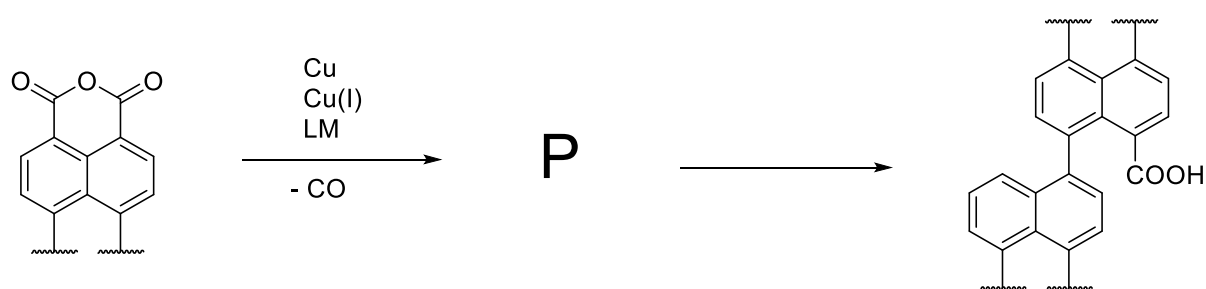


Abbildung 94: Erster Reaktionsschritt von Reaktion 2. P = bisher nicht näher identifiziertes Zwischenprodukt.

Wegen der Abhängigkeit der Produktverteilung (**6** und **26**) von den Reaktionsbedingungen, vor allem der Reinheit und Konzentration der Ausgangsmaterialien so wie der Lösemittelmenge, können über die Gründe für das unterschiedliche Reaktionsverhalten nur Vermutungen angestellt werden.

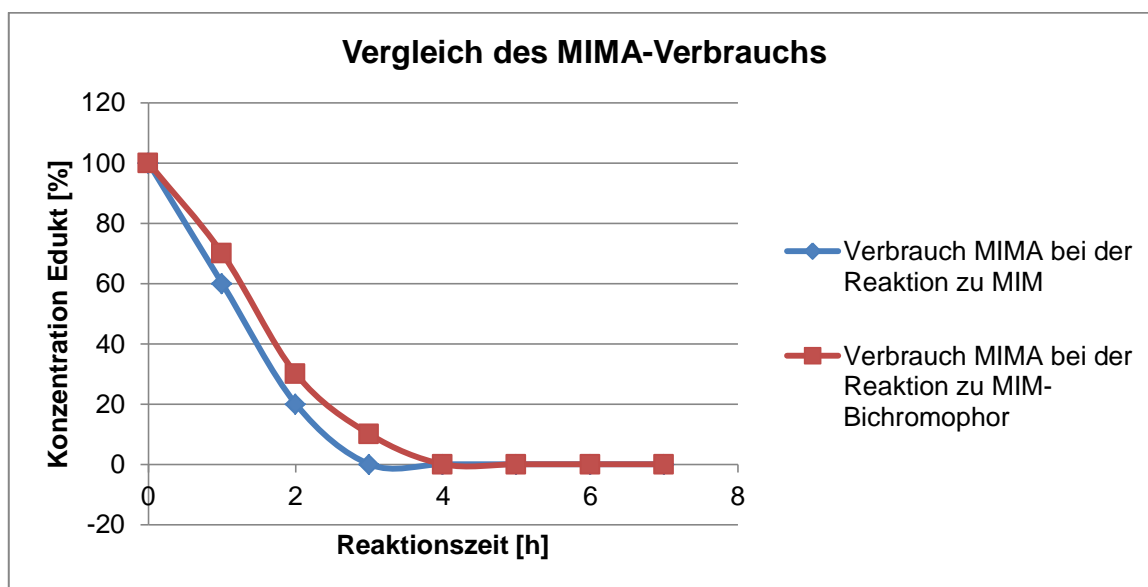


Abbildung 95: Vergleich des MIMA-Verbrauches bei der Reaktion zu 6 und zu 26.

Es wird vermutet dass Kupfer(0) bei beiden Reaktionen dieselbe Rolle spielt. Es ermöglicht in beiden Fällen die Bildung des Produktes.

Die entstehenden Nebenprodukte so wie der Reaktionsverlauf legen nahe, dass bei der Reaktion Elektronen in irgendeiner Art und Weise übertragen werden. Eine genaue Aussage darüber wie die Elektronen übertragen werden konnte nicht getroffen werden.

Rolle des Lösemittels

Bei beiden Reaktionen spielt die Löslichkeit des Kupfer(I)-Salzes eine wesentliche Rolle für eine effiziente Reaktion. Die im nächsten Kapitel diskutierten Beispiele legen die unterschiedlichen Rollen des Lösemittels dar. Es konnten keine Hinweise auf die früher angegebene Rolle des Lösemittels für die Bereitstellung der benötigten Protonen und als Grund für diverse Nebenreaktionen gefunden werden.

Rolle der Kupferspezies

Die verwendete Kupferspezies und deren Löslichkeit im verwendeten Lösemittel so wie das Verhältnis der Löslichkeiten des Edukts und der verwendeten Kupferverbindung spielen eine wesentliche Rolle für eine erfolgreiche Umsetzung.

Reinheit der Kupferspezies

Die Reinheit der Kupferspezies spielt keine maßgebende Rolle. Wichtig ist hierbei nur, dass eine lösliche Kupfer(I)-Verbindung vorhanden ist. So konnte die Reaktion auch mit unsauberen Reagenzien, sowohl mit Kupfer in HCl als auch mit Kupfer in Eisessig, wie in Kapitel 2 und 3 genauer beschrieben, durchgeführt werden.

C₂ Erweiterung eines aromatischen Systems

Prinzipiell kann man mit der gefundenen Reaktion eine C₂-Erweiterung jeder aromatischen Verbindung, die durch eine Diels-Alder Reaktion um eine Anhydridfunktion erweitert worden ist, erzielen.

Monosäure

Die Bildung von Monosäuren kann prinzipiell aus jedem aromatischen Anhydrid synthetisiert werden. Wie im folgenden Kapitel gezeigt wird, ist es durch gezielte Funktionalisierung der Säuregruppe möglich interessante funktionelle Farbstoffe zu synthetisieren.

4. Theoretischer Teil Kapitel 3 - Neue Chromophore basierend auf der in Kapitel eins und zwei beschriebenen Reaktionen, Asymmetrisch substituierte Chromophore und NIR-Farbstoffe. Einfacher Zugang zu schon bekannten Chromophoren.

Die in Kapitel zwei und drei vorgestellten Reaktionen ermöglichen die Synthese zahlreicher neuer asymmetrisch substituierter Chromophore. In der Einleitung wurde die Bedeutung dieser Chromophore vorgestellt. Zusätzlich wird die Synthese bereits bekannter Chromophore in großem Maßstab möglich, was deren Verwendung und weitere Untersuchung ermöglicht.

Weitere Möglichkeiten ergeben sich aus der einseitigen oder zweiseitigen Erweiterung des π -Systems um eine C_2 -Einheiten, die ebenfalls die Basis für interessante Chromophore bilden.

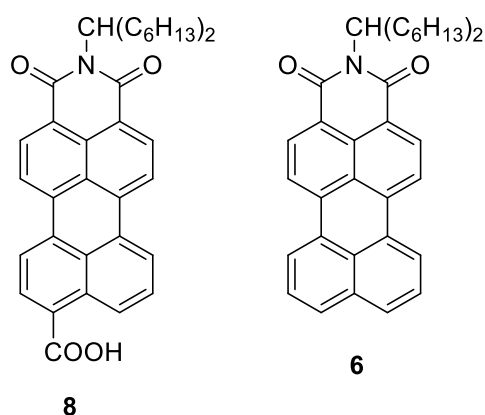


Abbildung 96: In großem Maßstab synthetisierbare Basisverbindungen 6 und 8.

4.1 Amidit-Perylene

Die Arbeiten von Bernd Böck^[18] betrafen unter anderem die Synthese von Amidit-Perylenen aus *peri*-Dinitrobenzo[*ghi*]perylenmonoanhydrid (**35**).

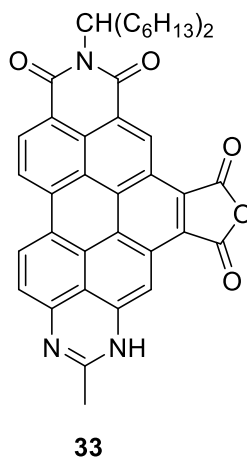


Abbildung 97: Von B. Böck gefundenes Amidit-Perylen^[18].

Amiditperylene sind sowohl wegen ihrer Solvatochromen Eigenschaften als auch wegen der ungewöhnlichen Struktur und Synthese von großem Interesse. Die Forschung an den Amidit-Perylen konnte aufgrund des einfachen Zugangs zu MIM (**6**) wieder aufgenommen werden. Bei ersten Versuchen wurden Fortschritte in der gesamten Synthese der Amidit-Perylen gemacht.

4.1.1 Optimierung der Synthese von Nitro- und Aminsubstituierter MIM-Derivate.

Bisher konnten die Amidit-Perylene mit einer Ausbeute von maximal 5% ausgehend vom MIM (**6**) bei optimalem Reaktionsverlauf dargestellt werden. Um die weitere Forschung an den Amidit-Perylenen einfacher zu gestalten wurde eine neue Synthesemethode entwickelt.

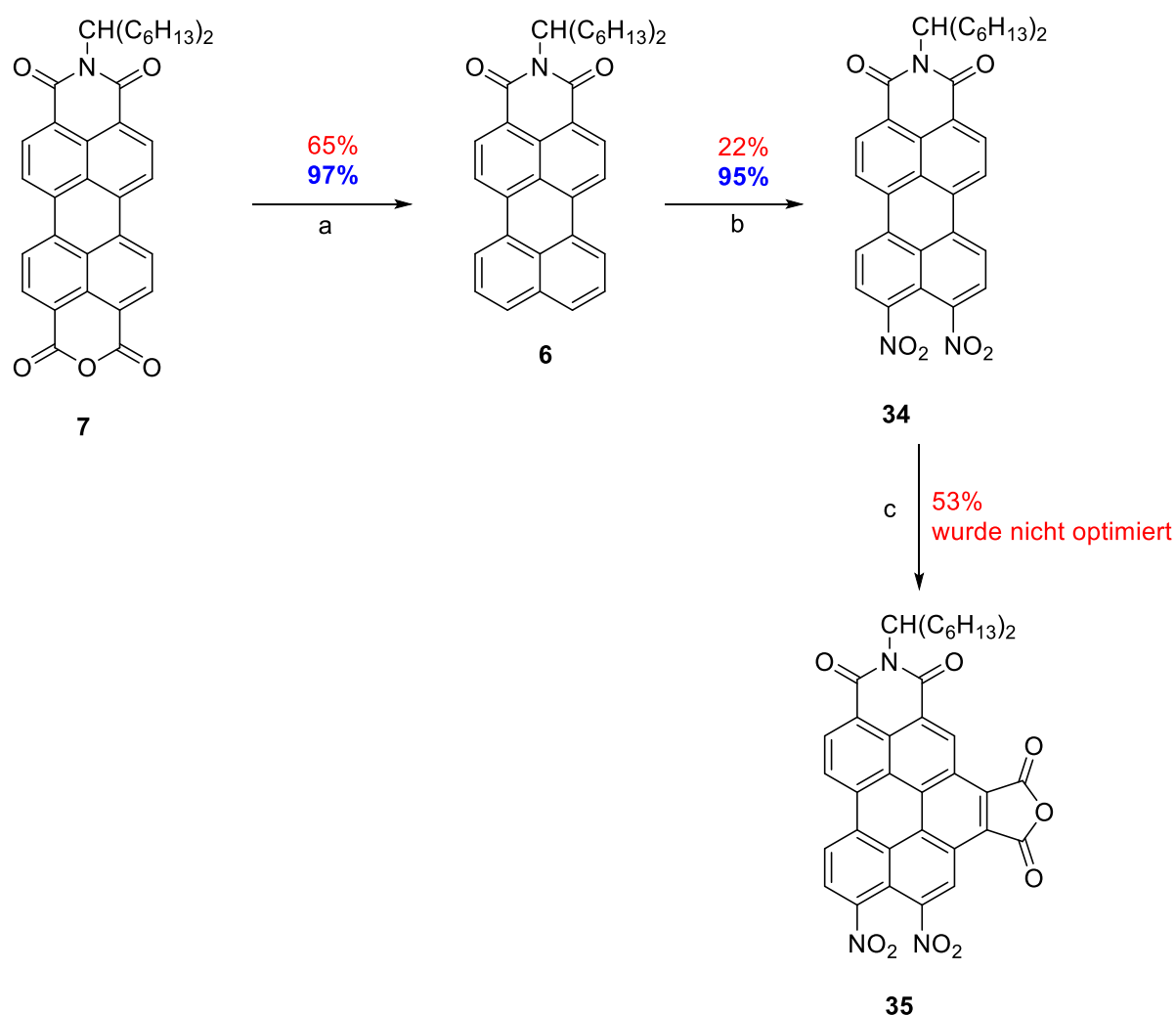


Abbildung 98: Syntheschema der Amidit-Perylen. **Rot:** bisherige, maximale Ausbeute. **Blau:** Ausbeute nach der neuentwickelten optimierten Synthesevorschrift.

Auf dem optimierten Weg kann eine Gesamtausbeute von bis zu 49% ausgehend vom MIMA (**7**) erreicht werden. Das entspricht einer Verzehnfachung der Ausbeute durch die Optimierung des Reaktionsweges. Schritt **a** ist dabei die Decarbonylierung gefolgt von einer Decarboxylierung zu **6** wie in Kapitel 2 beschrieben.

Bei Schritt b handelt es sich um eine stöchiometrische Nitrierung die von Schlücker in der Arbeitsgruppe um Langhals entwickelt wurde. Sie ermöglicht die selektive Funktionalisierung durch Nitro-Gruppen an die *peri*-Stellungen des Perylengerüsts. Basierend auf dem eben genannten Reaktionsweg konnten nun B. Böcks Arbeiten weitergeführt werden. Die anschließende Diels-Alder-Reaktion mit Maleinsäureanhydrid stellt in diesem Fall mit ca. 47% den größten Ausbeuteverlust dar.

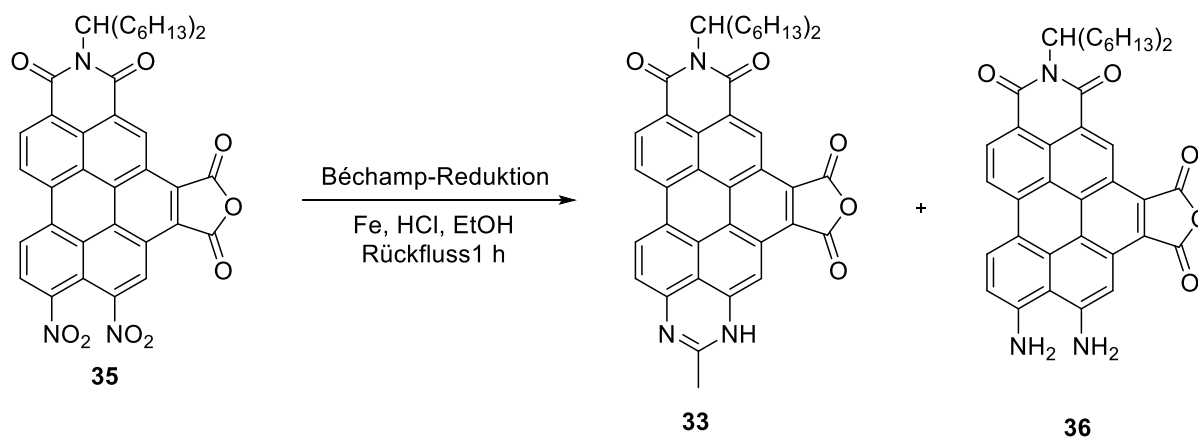


Abbildung 99: Synthese des Amidit-Perylen 33.

Um einen weiteren Einblick in die Reaktion zu erhalten wurden folgende Versuche durchgeführt.

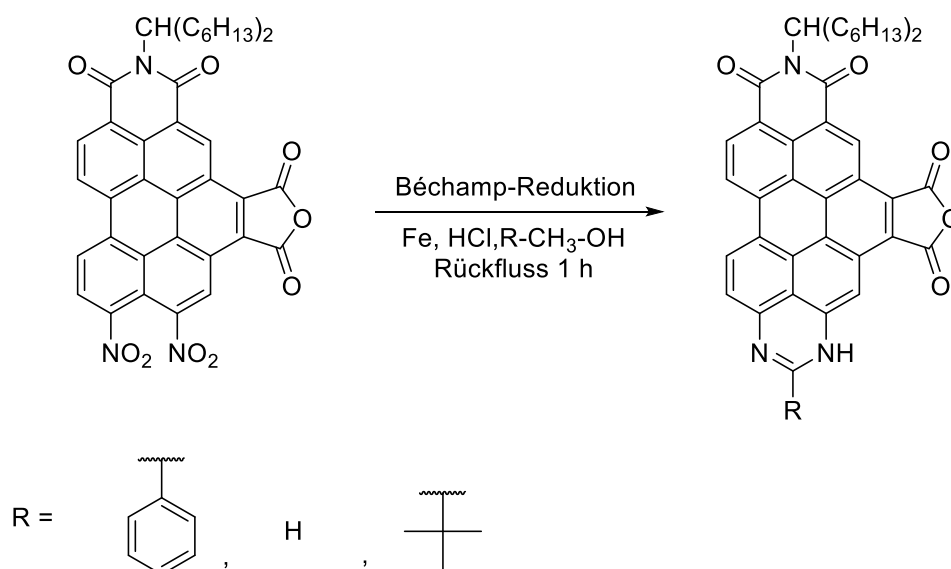


Abbildung 100: Darstellung der Amidit-Perylen in unterschiedlichen Lösemitteln.

Es konnte, wie in Abbildung 100 zu sehen ist, beobachtet werden, dass je nach dem gewählten Lösemittel (Alkohol) ein anderes Produkt entstand. Der verwendete Alkohol überbrückt hierbei die beiden entstehenden Aminogruppen zu einem Amidit.

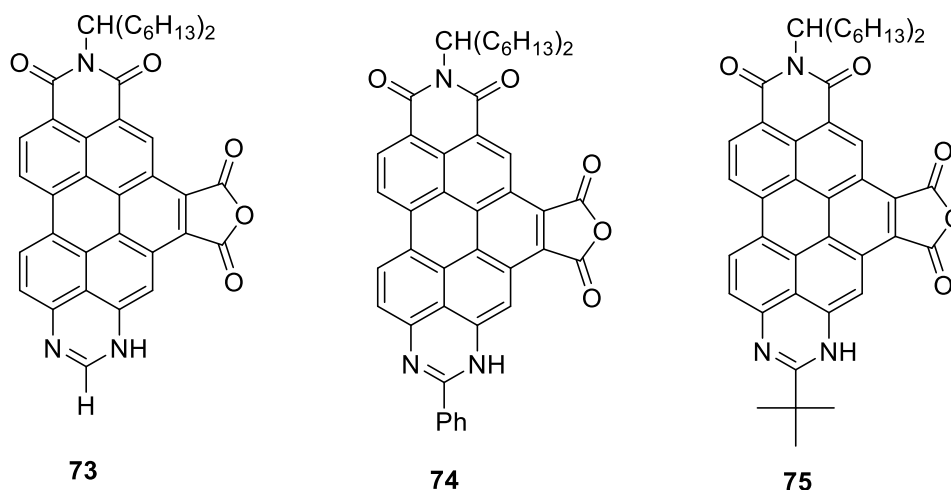
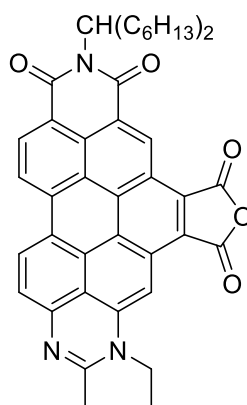


Abbildung 101: Verbindungen aus der Umsetzung von 35 mit unterschiedlichen Alkoholen.

Alle drei Verbindungen weisen ähnliche spektroskopische und chemische Eigenschaften wie das von Böck untersuchte Amidit-Perylen (**33**) auf^[18]. Bei genauerer Analyse der Reaktion konnte festgestellt werden, dass neben dem Hauptprodukt auch weitere Verbindungen entstanden waren.



37

Abbildung 102: Nebenprodukt der Reaktion zu 33 durch Massenspektroskopie bestätigt.

Wegen der chemischen Ähnlichkeit war eine säulenchromatographische Auftrennung und separate Analyse der beiden Produkte **33** und **37** nur schwer möglich. Eine eindeutige Identifizierung mit hochauflösenden, massenspektroskopischen Methoden gelang lediglich bei der Verwendung einer größeren Menge **35** da das Nebenprodukte nur in sehr geringer Mengen zu erhalten war.

Um das vorliegende Ergebnis zu überprüfen wurden weitere Versuche mit einer leichter zugänglicheren Verbindung gemacht. Es handelt sich dabei um die einfache Dinitroverbindung des MIM (**6**) das ausgehend von **7** fast quantitativ synthetisiert werden kann.

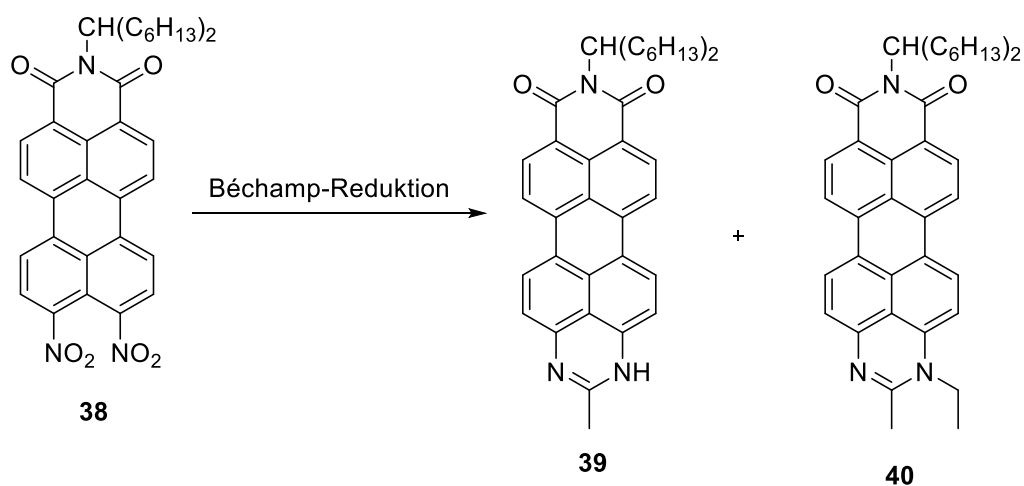


Abbildung 103: Synthese der Amidit-Perylen ohne die Anhydrid-Funktion. Reaktion von (38) in Ethanol.

Es konnte bestätigt werden, dass es unter anderem, bei der Reaktion von **38** ebenfalls zu der Bildung von Nebenprodukten wie **40** kommt.

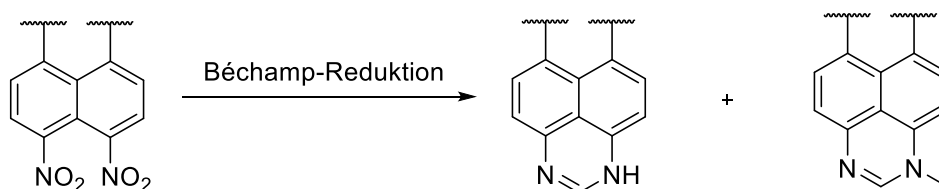


Abbildung 104: Reaktion von 38 in Methanol.

Da das gewünschte Produkt nur schwer aufgereinigt werden konnte und die resultierende Ausbeute bei wenigen Prozent lag, wurden weitere Arbeiten aufgegeben.

4.2 Reaktionen der MIM-Monosäure (8)

Gemäß der Farbtheorie von König^[23] und Ismailsky^[24] sollte die Einführung von Elektronendonoren in Perylen-MIM (6) zu einer bathochromen Verschiebung des Absorptions- und Fluoreszenzbereichs führen. Dieser Theorie zufolge bestehen Farbstoffe häufig aus einem π -System, das sowohl mit Elektronendonator- als auch mit Akzeptoren versehen ist. In folgendem wurde versucht an der *peri*-Position des Perylengerüsts sowohl starke Donoren als auch starke Akzeptoren einzuführen.

Durch die in Kapitel 2 beschriebene Möglichkeit die MIM-Monosäure (8) nahezu quantitativ und ohne nennenswerte Nebenprodukte zu synthetisieren wird der Zugang zu zahlreichen Verbindungen mit starken Donoren oder Akzeptoren, untere anderen dem **8-Amino-2-(1-hexylheptyl)-1*H*-benzo[10,5]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3(2*H*)-dion** in folgendem MIM-Monoamin (41) genannt ermöglicht. Die bisherigen Möglichkeiten solche Verbindungen zu synthetisieren waren sehr aufwendig und resultierten in schlechten Ausbeuten und zahlreichen Nebenprodukten^[25].

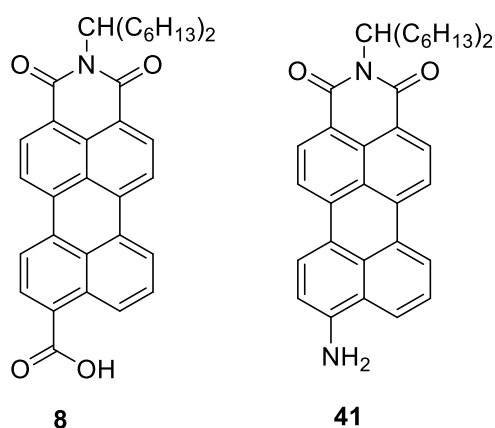


Abbildung 105: Beispielverbindungen 8 und 41.

4.2.1 MIM-Monoamin - 9-Amino-*N*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid

Die Darstellung aminosubstituierter Perylenmonoimide gelang Feiler^[25] durch Reduktion der entsprechenden nitrosubstituierten Perylenmonoimide. Die Synthese der nitrosubstituierten Perylenmonoimide erwies sich als schwierig. So wurde nach der von Feiler beschriebenen Synthese zunächst die Mononitrierte Verbindung mit N_2O_4 in Methylchlorid bei völliger Dunkelheit durchgeführt^[25]. Es wurde eine Ausbeute von 55% erhalten. Die zuvor durchgeführte Decarboxylierung erfolgte, nach Feiler, mit einer Ausbeute von ca. 65%.

Die anschließende Béchamp-Reduktion mit Fe/HCl ^[34] erfolgte mit einer Gesamtausbeute von 85%. Die Gesamtausbeute ausgehend von MIMA (7) betrug dementsprechend bei optimalen Reaktionsbedingungen ca. 30%.

Durch die Synthese der MIM-Monosäure (8) aus MIMA (7) steht ein neuer und effizienter Weg der Synthese von 41 zur Verfügung.

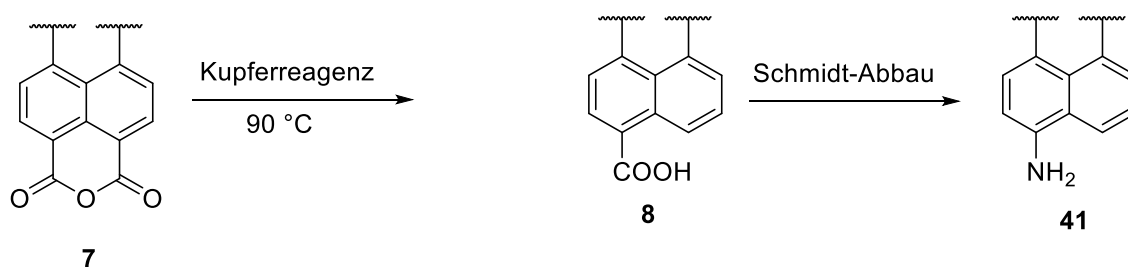


Abbildung 106: Reaktion zum MIM-Monoamin (41).

Synthesemöglichkeit 1

Die Reaktion zum MIM (6) hat hier Ausbeute von > 98%. Die nachfolgende Reaktion mit H_2SO_4 und NaN_3 nach Schmidt^[26] kann, nach einer kurzen Reinigung des Produkts, gleich im Anschluss durchgeführt werden. Es können bei genauer Einwaage und der Verwendung von konz. Schwefelsäure Ausbeuten von 60 bis 80% erzielt werden.

Synthesemöglichkeit 2

Eine weitere Möglichkeit ist die Synthese von **41** über ein Isocyanat mit Hilfe von Diphenylphosphorylazid und Triethylamin in Toluol gefolgt von einer Aufarbeitung mit wässriger HCl-Lösung^[16]. Abbildung 107 zeigt die gewählte Vorgehensweise.

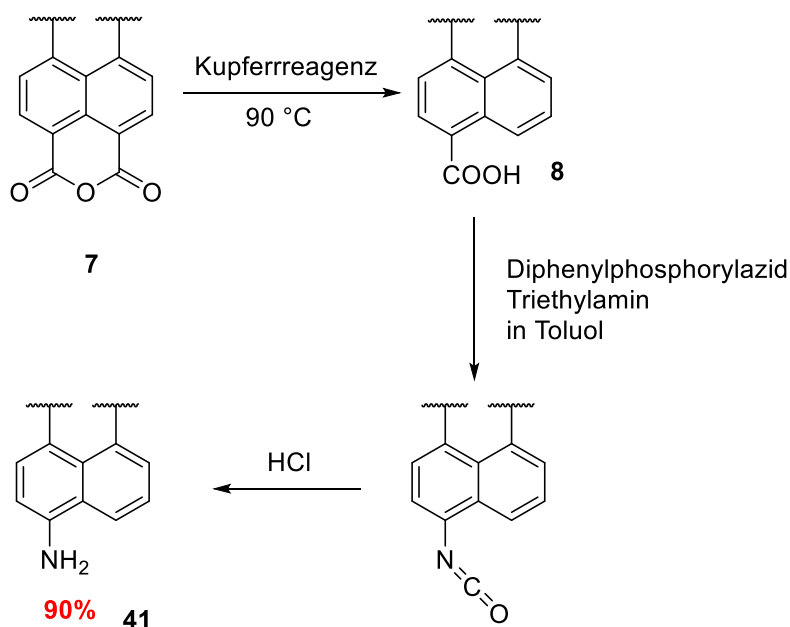


Abbildung 107: Reaktion zu 41 mit Diphenylphosphorylazid

Es können also je nach Reaktionstyp und gewünschter Reaktionsgeschwindigkeit bis zu 90% Ausbeute erhalten werden.

Da, unter anderen, das MIM-Monoamin (**41**) Ausgangsprodukt für zahlreiche interessante Verbindungen ist, ist es wünschenswert eine effizientere Synthese zu ermöglichen.

Eine weitere, wenn auch höchst labile Verbindung, ist das 9,10-Dinitro-*N*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid im Folgenden auch MIM-Diamin (**42**) genannt. Die ursprüngliche Synthese von **42** wollte B. Böck während seiner Arbeit mittels Reduktion der MIM-Dinitroverbindung (**38**) erhalten. Seine Arbeiten resultierten dann in den Amidit-Perylen. In Abbildung 108 sind die Strukturen von **41** und **42** dargestellt.

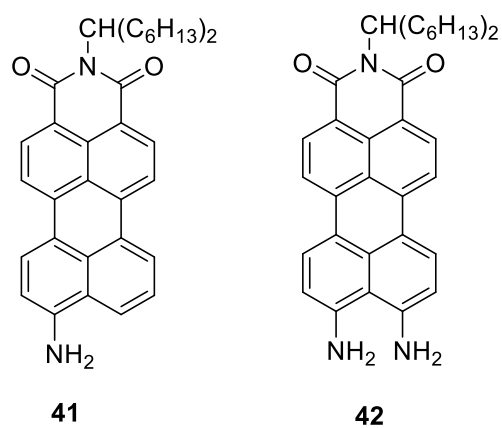


Abbildung 108: Freie Aminderivate in Peri-Stellung des MIM (6).

4.3 9,10-Dinitro-*N*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid ausgehend vom 9-Amino-*N*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid

Wie von B. Böck gezeigt wurde, lässt sich das MIM-Diamin (**42**) nicht auf herkömmlichem Wege durch die Reduktion der der MIM-Dinitroverbindung (**38**) synthetisieren. Versuche mit milderem Oxidationsmittel erwiesen sich ebenfalls als wenig erfolgreich. Zunächst war zu klären, ob die Verbindung an sich instabil bzw. luftempfindlich ist oder nur der vorgeschlagene Reaktionsweg ungeeignet ist. Es wurde ein schrittweiser Aufbau der Diaminverbindung durchgeführt. Zunächst wurde das schon bekannte MIM-Monoamin (**41**) über die MIM-Monosäure (**8**) synthetisiert.

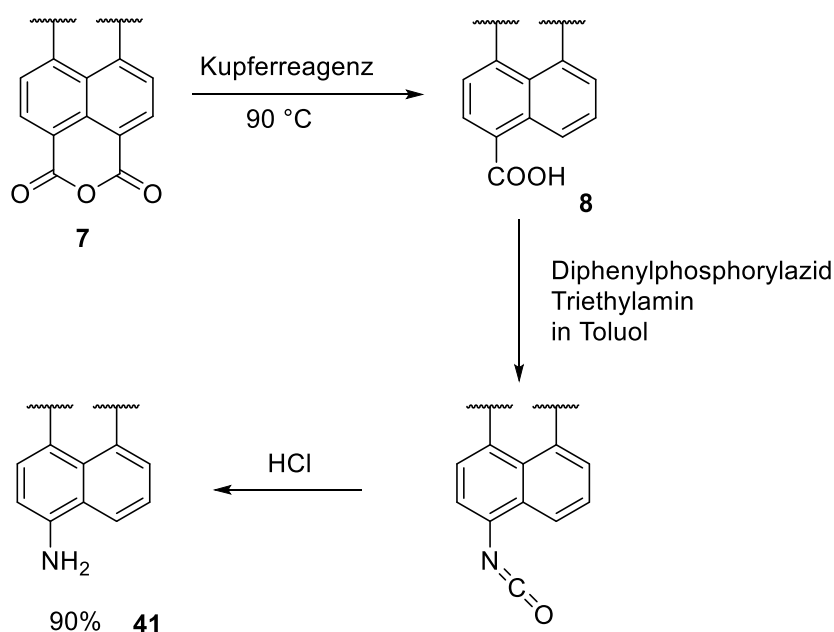


Abbildung 109: Reaktion zum MIM-Monoamin (**41**).

Nach der Aufreinigung wurde das Produkt in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und stöchiometrisch nitriert.

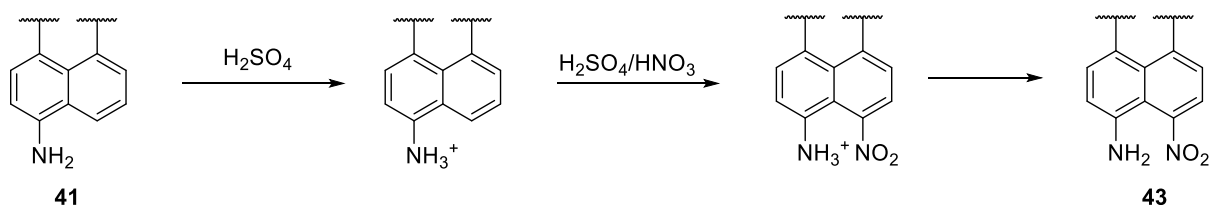


Abbildung 110: Stöchiometrische Mono-Nitrierung von MIM-Monoamin (41)

Es konnte, wie in Abbildung 110 zu sehen, die MIM-Monoamin-Mononitroverbindung (43) erhalten werden. Eine für weitere Forschungen sehr interessante Verbindung da sie einen starken Donor neben einem starken Akzeptor in β -Stellung zueinander hat.

Da davon ausgegangen wurde, dass die Amidit-Perylen nur entstehen, wenn zwei Nitrogruppen gleichzeitig in β -Stellung zueinander reduziert werden wurde ausgehend von der MIM-Monoamin-Mononitroverbindung (43) eine Béchamp-Reduktion^[34] versucht die MIM-Diamin-Verbindung (42) zu synthetisieren. Es wurde unterschiedliche Reduktionsversuche unternommen.

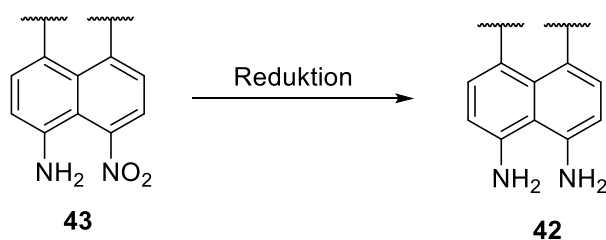


Abbildung 111: Reduktion des Monoamin-Mononitro-MIM zur Diamin-Verbindung.

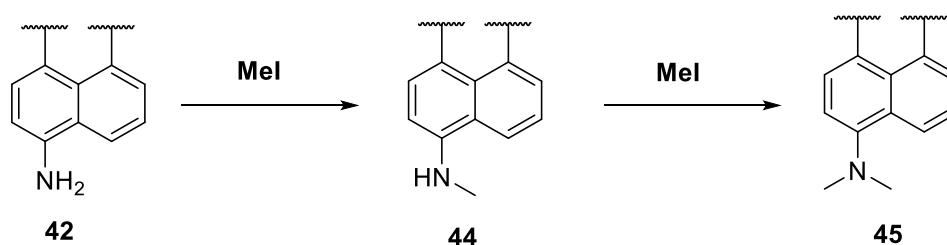
Es konnte das gewünschte Produkt 42 in guten Ausbeuten (74%) erhalten werden. Es zeigte sich, dass das Produkt unter anderem schon bei der Aufreinigung als labil erwies. Konnte allerdings ausgeschlossen werden, dass das Produkt schon während der Reaktion entsprechende Nebenprodukte bildet.

4.4 Stabilisierte MIM-Monoamin-Verbindungen (41)

Sowohl die Amidit-Perylene als auch sämtliche Verbindungen, bei denen ein Amin direkt an das Perylengerüst geknüpft ist, zeigen interessante Eigenschaften. In Peristellung tragen sie auch maßgeblich zu den Optischen Eigenschaften der Farbstoffe bei. Da freie Amine, gerade bei sehr elektronenreichen System, zu zahlreichen ungewollten Reaktionen neigen, wurden einige Beispiele für stabile Verbindungen synthetisiert.

4.4.1 Methylierungen

Zunächst wurde das freie Amin durch Methylierung dauerhaft vor einer weiteren Reaktion geschützt. Die Schützung ist sowohl einfach als auch mehrfach möglich.



Das geschützte Amin (**44**) und (**45**) zeigt einen ausgeprägten bathochromen Effekt in der Lichtabsorption. Auf eine nähere Untersuchung wurde verzichtet.

4.4.2 Einführung gängiger Schutzgruppen in **41**

Die Einführung von gängigen Schutzgruppen in **41** bietet in zweierlei Hinsicht große Vorteile. Zum einen ist es möglich die Funktion gegen weitere Einflüsse zu schützen, und es werden unter anderem interessante Solvatisierungs- und Nucleophile Effekte gefunden. Zum anderen lassen sich stabile Fluoreszenzfarbstoffe mit definierten Eigenschaften und Fluoreszenzeigenschaften von über 500 nm darstellen. Wird das freie Amin wieder für eine weitere Umsetzung benötigt, so kann die Schutzgruppe einfach nach bekannten Methoden entfernt werden. Der einfache Zugang zum MIM-Monoamin (**41**) ermöglicht einen direkten Zugang zu den entsprechenden Verbindungen. K. Weiland verdeutlicht in seiner Arbeit die Bedeutung solcher Schutzgruppen^[16].

4.4.2.1 Synthese des Boc-geschütztem S-13 MIM Monoamins^[16]

Zur Synthese des Boc-geschütztem MIM-Monoamins (**41**) wurde von der MIM-Monosäure (**8**) ausgegangen. Diphenylphosphorylazid und Triethylamin wurden im leichten Überschuss zugegeben. Die Reaktion wurde in *tert*-Butanol 72 h bei 100 °C gerührt. Es wurde abgekühlt und (**41**) mit Wasser ausgefällt. Saure Bedingungen waren zu vermeiden, da das Produkt nicht säurestabil ist.

Es wurden Ausbeuten von bis zu 70 % erzielt, wobei das Nebenprodukt der Reaktion (**41**) mit bis zu 25 % Ausbeute erhalten wurde. Es gelang das Produkt elementaranalysenrein zu erhalten.

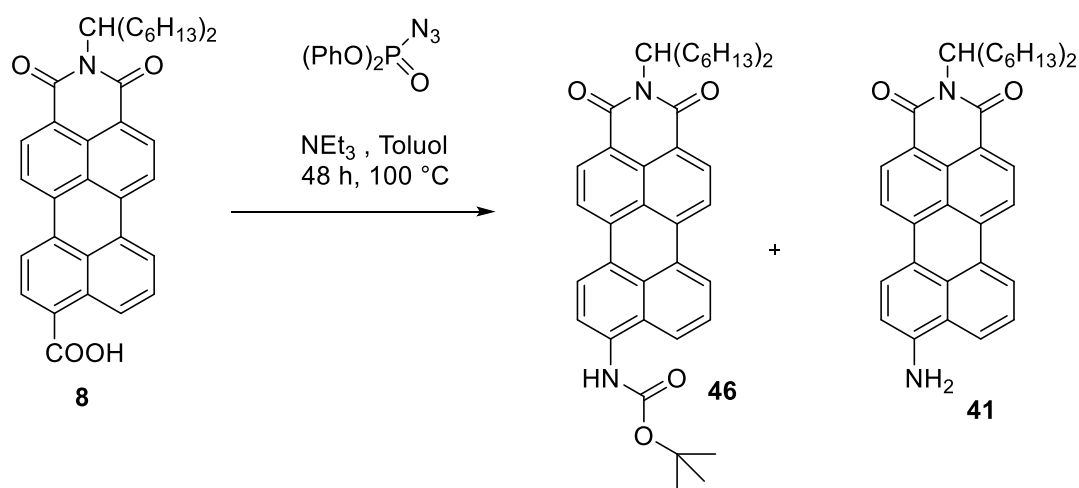


Abbildung 112: Reaktion von **8** zum BOC-geschützten Amin **46**^[16].

Die Struktur des Farbstoffes **46** konnte durch Massenspektrometrie und NMR-Spektroskopie belegt werden. Das ¹H-NMR Spektrum von **46** enthält ein Singulett mit Integral von neun bei 1.62 ppm, welches von der *tert*-Butylgruppe stammt. Weiterhin enthält das ¹H-NMR Spektrum das NH-Proton als Singulett bei 7.07 ppm. Das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum in Chloroform ist in Abbildung 113 dargestellt^[5].

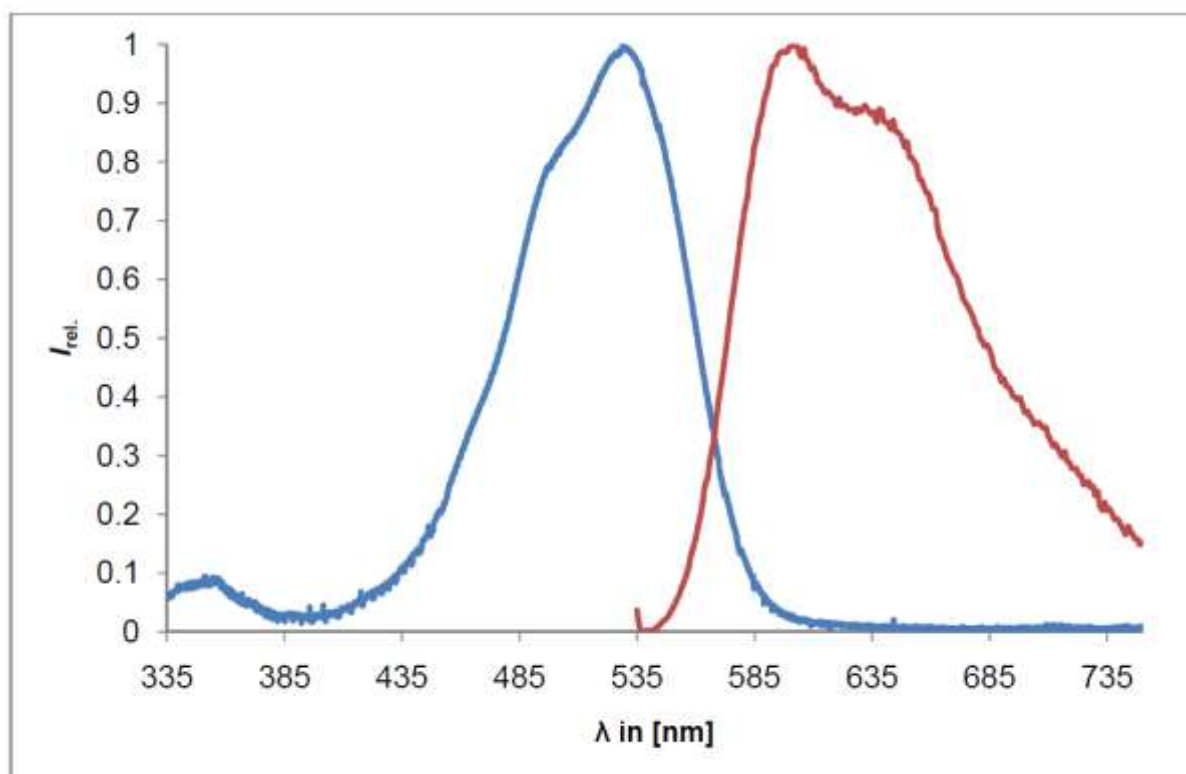


Abbildung 113: Absorptions-(blau) und Fluoreszenzspektrum (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 528 \text{ nm}$) von **(46)**^[16].

Für **46** wurde im Absorptionsspektrum ein Maximum bei 528.8 nm beobachtet. Der Extinktionskoeffizient betrug $\varepsilon = 31.100 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Es wurde bei dieser Wellenlänge eingestrahlt und ein Fluoreszenzmaximum bei 603.0 nm gefunden. Eine Schulter im Fluoreszenzspektrum wurde bei 638.0 nm gefunden. Die Fluoreszenzquantenausbeute betrug bei einer Einstrahlung bei 528 nm 65%. H. Langhals, L. Feiler und K. Polborn^[27] haben für das ungeschützte Amin **41** nur schwache Fluoreszenz gefunden. Die Zunahme der Fluoreszenz von **46** im Vergleich zu **41** kann durch eine stark eingeschränkte Rotation des Carbamates relativ zum Perylensystem, verglichen mit der sterisch nicht behinderten Rotation von **41**, erklärt werden.

4.4.2.2 NIR-Fluoreszenz des Boc-geschütztem S-13 MIM Monoamins^[16]

H. Langhals und M. Rauscher^[28] beschrieben 2013 die NIR-Fluoreszenz eines deprotonierten Hydroxyperylenebisimids. Hierzu wurde 2,9-Bis-(1-hexylheptyl)-1-hydroxyanthra[2,1-,9-*def*;6,5,10-*d'ef'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon in *N,N'*-Dimethylanilin und Chloroform vorgelegt und zur Fluoreszenz angeregt. Die Anregung verschiebt Elektronendichte von der Hydroxygruppe in das Perylensystem, die OH-Bindung wird acider und der angeregte Zustand wird deprotoniert. Das Anion fluoresziert und wird anschließend protoniert. Die Verbindung tritt dann wieder in den beschriebenen Kreisprozess ein. T. Förster beschrieb hierzu den ESPT-Mechanismus (Exited State Proton Transfer)^[30]. Es wurde versucht **46** in verschiedenen Lösungsmitteln zu deprotonieren, um die Fluoreszenz des Anions zu beobachten. Dies gelang in einem Gemisch von Kalium-*tert*-butanolat und *tert*-Butanol. Die Mischung blieb bei Raumtemperatur flüssig. Die Lösung zur Referenzmessung in *tert*-Butanol wurde durch Zugabe von wenig Wasser bei Raumtemperatur flüssig gehalten. Abbildung 114 zeigt den Vergleich der deprotonierten Verbindung von **46**, im folgenden **46d** genannt, und der nicht deprotonierten Verbindung von **46**.

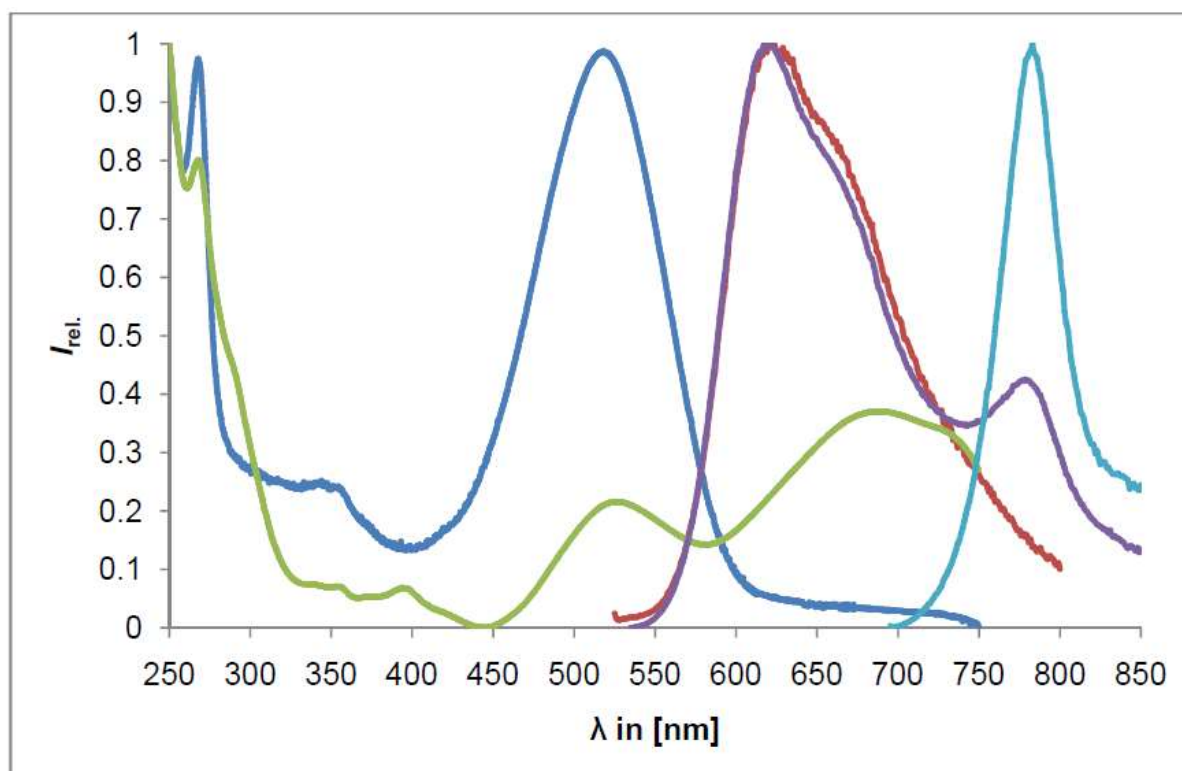


Abbildung 114: Absorptions- (blau) und Fluoreszenzspektrum (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 518 \text{ nm}$) von **46** in *tert*-Butanol. Absorptions- (grün) und Fluoreszenzspektrum (violett, $\lambda_{\text{exc}} = 526 \text{ nm}$), (hellblau, $\lambda_{\text{exc}} = 689 \text{ nm}$) von **46** mit Kalium-*tert*-butanolat in *tert*-Butanol^[16].

46 fluoreszierte in *tert*-Butylalkohol mit einer Fluoreszenzquantenausbeute von 58% bei einer Anregungswellenlänge von 518 nm.

Bei dem Vergleich zwischen der **46** und der Deprotonierten Verbindung **46d** fiel auf, dass die deprotonierte Verbindung ebenfalls in einem Bereich von 520 nm absorbiert. Es wurde vermutet, dass **46** nicht vollständig deprotoniert vorlag. Wurde **46d** bei einer Wellenlänge von 526 nm angeregt konnte analog zur nicht Protonierten Verbindung **46** ein Fluoreszenzmaximum bei 622 nm gefunden werden. Des Weiteren wurde ein Nebenmaximum bei 780 nm gefunden. Das Nebenmaximum bei 622 nm wurde ebenfalls bei einer Anregungswellenlänge von 526 beobachtet. Die Fluoreszenzquantenausbeuten von **46d** für beide Anregungswellenlängen wurden nicht bestimmt, da die Fluoreszenz teilweise im NIR-Bereich lag.

Um zu klären ob der ESPT-Mechanismus vorlag wurde die Fluoreszenzanregung für die beobachteten Fluoreszenzmaxima untersucht. Die Fluoreszenzanregungsspektren sind in Abbildung 115 nachfolgend dargestellt.

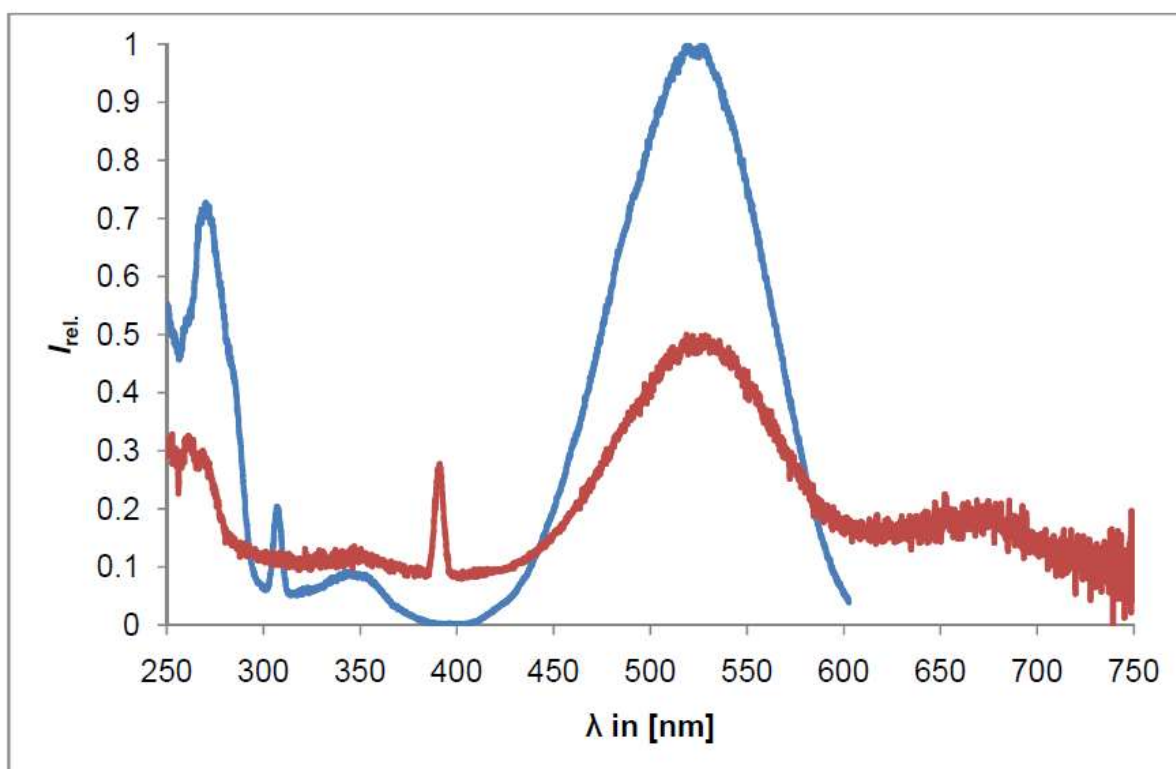


Abbildung 115: Fluoreszenzanregungsspektrum für die Absorption von **46** und **46d** in *tert*-Butanol (**blau**, $\lambda_{\text{fluo.}} = 622 \text{ nm}$) (**rot**, $\lambda_{\text{fluo.}} = 780 \text{ nm}$, zur besseren Übersicht gestaucht. Starkes Rauschen wegen langwelliger Detektion.)^[16].

Die Fluoreszenz bei 622 nm wurde von der nicht deprotonierten Verbindung **46** verursacht. Das Absorptionsmaximum im Fluoreszenzanregungsspektrum für **46** entsprach der Absorption von **46** in *tert*-Butanol und lag bei 526 nm. Die Fluoreszenz bei 780 nm wurde auf zwei Ursachen zurückgeführt. Es wurde ein Absorptionsmaximum bei 519 nm gefunden, welches der Absorption von **46** entspricht. Die von der Absorption bei 519 nm stammende Fluoreszenz wurde durch den ESPT-Mechanismus verursacht bei 780 nm gefunden. Weiterhin wurde für das Fluoreszenzmaximum bei 780 nm ein Absorptionsmaximum bei 688 nm gefunden. Das Absorptionsmaximum wurde durch **46d** verursacht. In einer Lösung von Kalium-*tert*-butanolat in *tert*-Butanol lag somit ein Gemisch von **46** und **46d** vor. Zusammenfassend konnten die Absorptions- und Fluoreszenzeigenschaften der beiden Verbindungen wie folgt erklärt werden. **46** absorbierte mit einem Maximum bei 526 nm und fluoresziert teilweise durch ESPT und teilweise ohne Deprotonierung. Es wurde für die Fluoreszenz bei 622 nm und 780 nm eine Absorption bei 526 nm gefunden. **46d** absorbierte bei 688 nm und fluoreszierte bei 780 nm.

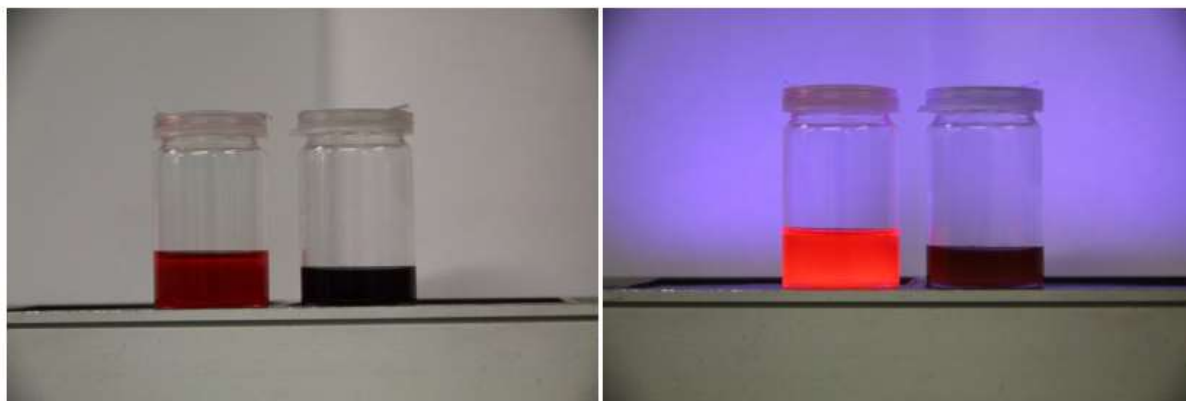


Abbildung 116: 46 (links) und 46d (rechts) auf dem linken Bild mit ausgeschalteter und rechts mit eingeschalteter UV-Lampe ($\lambda = 365 \text{ nm}$)^[16].

Es wurde versucht eine Kombination aus Base und Lösungsmittel zu finden, mit der ausschließlich der ESPT-Mechanismus für das Paar **46** und **46d** angeregt werden konnte. Dies war weder in einer Mischung aus Natriummethanolat in Methanol, noch in 1,8-Diazabicycloundec-7-en, Morpholin oder *N,N*-Dimethylanilin in Chloroform erfolgreich. Es wurden in allen Fällen ausschließlich die Absorption- und Fluoreszenzspektren von **46** beobachtet

4.4.2.3 CBz geschütztes MIM-Monoamin (**41**)^[16]

Analog zur Synthese von **46** lässt sich die nach K. Ninomiya, T. Shioiri und S. Yamada ^[31] die Carboxybenzyl-geschützte Verbindung **48** erhalten. Hierzu wurde **8** mit Triethylamin und Diphenylphosphorylazid in Benzylalkohol gelöst und 48 Stunden bei 100 °C gerührt. Als Nebenprodukt der Reaktion wurde MIM-Monocarbonsäurebenzylester (**49**) erhalten. Abbildung 117 zeigt das Syntheschema der Reaktion.

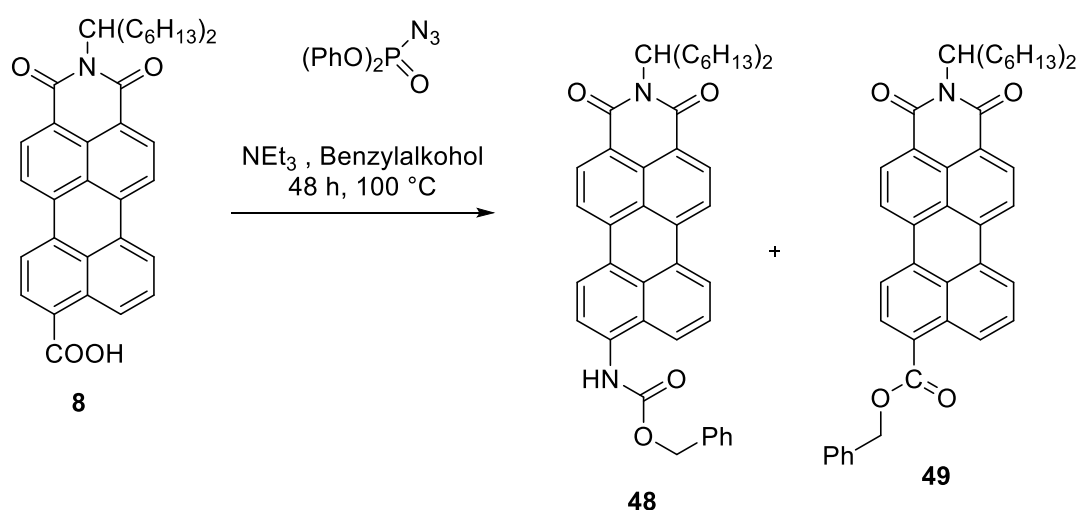


Abbildung 117: Reaktion von **8** zum CBZ-geschützten Amin **48**.

Die gewünschte Verbindung **48** konnte in einer Ausbeute von 60% erhalten werden. Die Charakterisierung erfolgte über Massenspektrometrie und NMR-Spektroskopie. Als Nebenprodukt der Synthese wurde **49** erhalten. Das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von **48** in Chloroform ist in Abbildung **118** dargestellt.

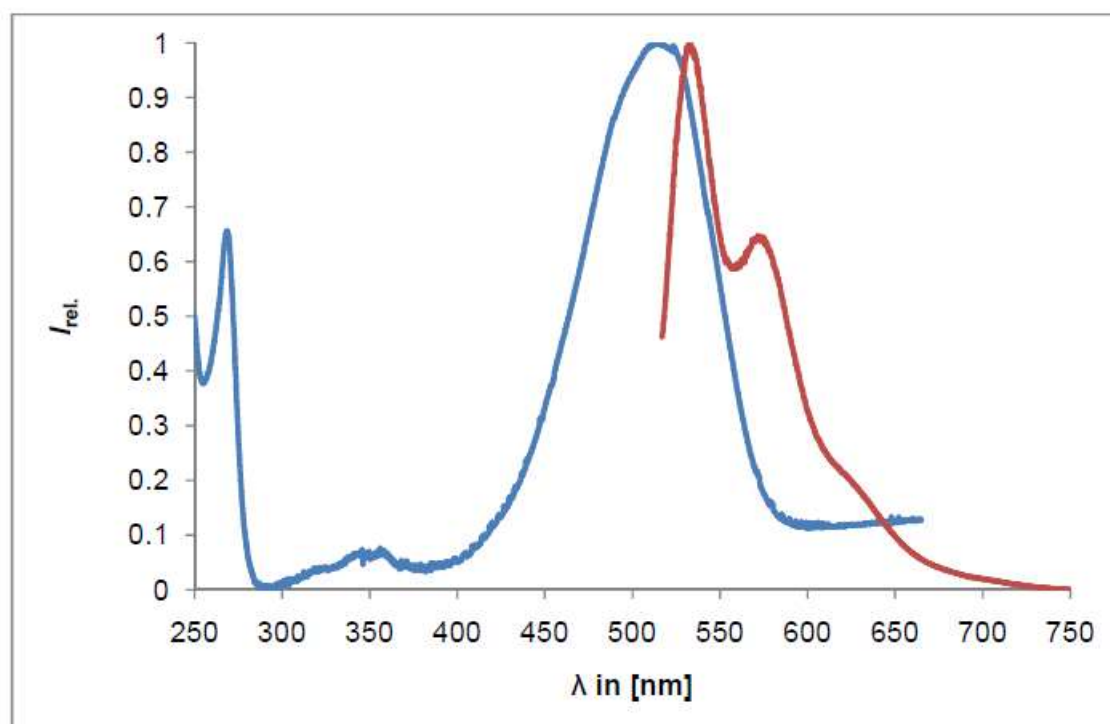


Abbildung 118: Absorptions- (blau) und Fluoreszenzspektrum (rot, $\lambda_{exc} = 514$ nm) von **48**^[16].

Für **48** wurde eine Absorption mit einem Maximum bei 513.8 nm gefunden. Der Extinktionskoeffizient betrug $\epsilon = 33.200 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Wurde bei dieser Frequenz eingestrahlt konnte das Fluoreszenzmaximum bei 532.0 nm gefunden werden. Eine Schulter im Fluoreszenzspektrum wurde bei 575.3 nm gefunden. Die Fluoreszenzquantenausbeute betrug bei einer Einstrahlung bei 514 nm 81%. Hierbei konnte durch die geringe Stokes- Verschiebung nicht die gesamte Fluoreszenz detektiert werden, da der Überlapp des Absorptionsspektrums und des Fluoreszenzspektrums zu groß war. Die Zunahme der Fluoreszenzquantenausbeute im Vergleich zur Fluoreszenzquantenausbeute von **46** erklärt sich durch das zusätzliche aromatische System in der Schutzgruppe. Diese blockierte die Rotation des geschützten Amins noch mehr als der tert-Butylrest von **46** und hatte somit eine Steigerung der Fluoreszenzquantenausbeute von 65% für **46** auf 81% für **48** zur Folge. Als Nebenprodukt der Reaktion von **8** wurde **49** erhalten. Die Charakterisierung erfolgte über hochauflösende Massenspektrometrie. Eine elementaranalysenreine Darstellung gelang nicht, auch nach mehreren Reinigungsschritten und Umkristallisation verblieb die Substanz in wachsartiger Konsistenz. Nachfolgend in Abbildung 119 ist das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum für **49** in Chloroform dargestellt.

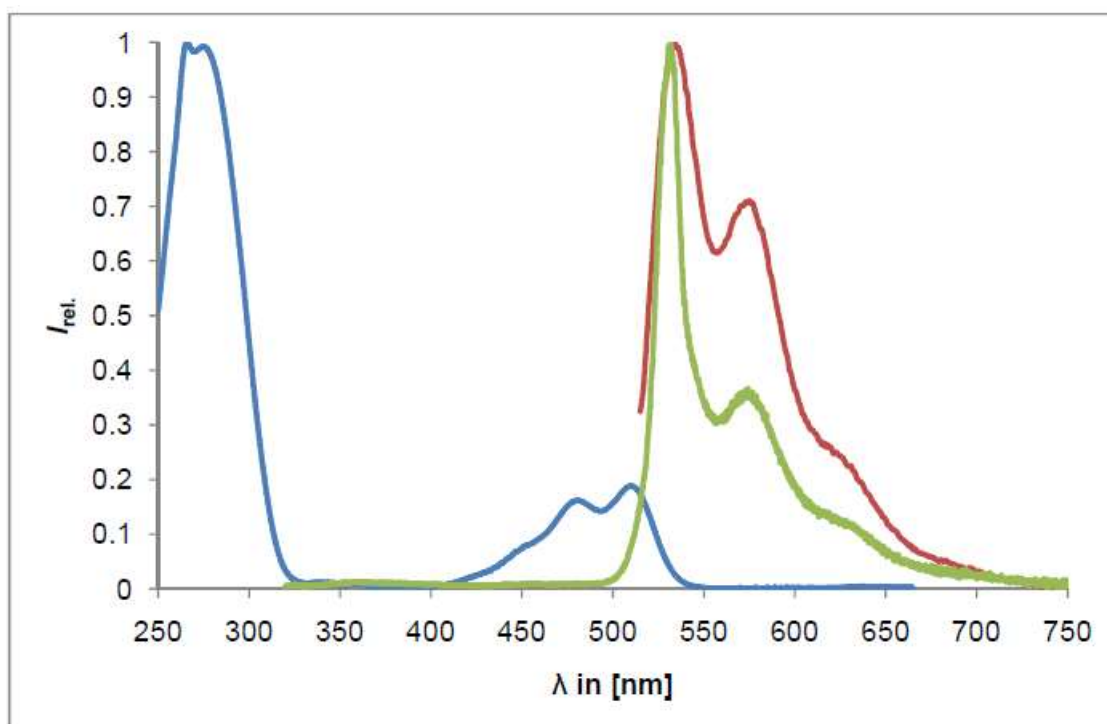


Abbildung 119: Absorptions- (blau) und Fluoreszenzspektrum (grün, $\lambda_{\text{exc}} = 267 \text{ nm}$) (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 510 \text{ nm}$) von **49^[16].**

Für **49** wurde ein Absorptionsmaximum bei 265.6 nm gefunden. Ein weiteres Maximum wurde bei 510.2 nm gefunden. Der Extinktionskoeffizient betrug $\epsilon = 33.200 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ für die Absorption bei 510.2 nm. Wurde bei dieser Frequenz eingestrahlt, konnte das Fluoreszenzmaximum bei 532.7 nm gefunden werden. Eine Schulter im Fluoreszenzspektrum wurde bei 573.0 nm gefunden. Die Fluoreszenzquantenausbeute betrug bei Einstrahlung bei 510.2 nm 99%. Bei Einstrahlung auf das Absorptionsmaximum bei 267 nm wurde das Fluoreszenzmaximum bei 531.8 nm und eine Schulter im Fluoreszenzspektrum bei 574.3 nm gefunden. Die Fluoreszenzquantenausbeute betrug 13%. Es wird vermutet, dass es durch die Absorption bei 265 nm des Benzylesters zum Energietransfer in das Perylsystem nach Förster kommen konnte^[30].

4.4.2.4 Weitere Funktionalisierung von *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid-9,10-dicarbonsäureanhydrid

Am Rande der bisher erläuterten Synthesen und Analysen wurden ergänzend Untersuchungen zur Funktionalisierung der MIM-Monosäure (**8**), durchgeführt. Als Zielsubstrat wurde *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-9-iodo-3,4-dicarboximid gewählt, das als Edukt für etablierte Kupplungsreaktionen dienen könnte. In der Literatur existiert zwar bereits eine Vorschrift zur Darstellung von **50** mittels Periodsäure, allerdings verläuft die Reaktion über zwei Tage und liefert lediglich Ausbeuten unter 40%^[32]. Daher wurde versucht, ausgehend von **8** einen alternativen Weg über ein intermediäres Diazoniumkation zu beschreiten.

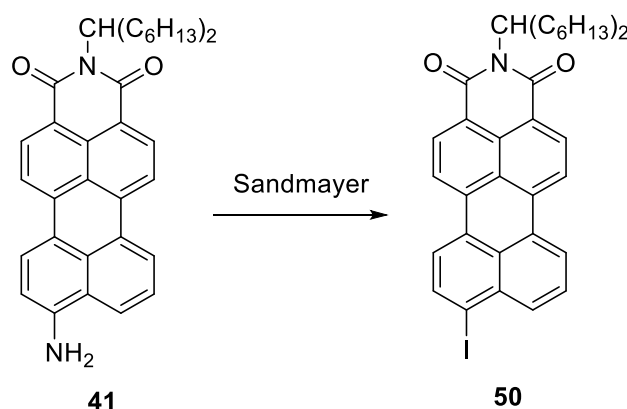


Abbildung 120: Schematische Darstellung der Reaktion von **41** zu **50**.

Es wurde MIM-Monoamin (**41**) zunächst zur Diazotierung unter Eiskühlung in konzentrierter Schwefelsäure mit Natriumnitrit umgesetzt. Daraufhin sollte nach Sandmeyer durch Zugabe von Kaliumiodid das Diazoniumkation durch Iod ersetzt werden^[33]. Es konnte keine Reaktion weder anhand eines Farbumschlages, noch an der Entwicklung von Stickstoff beobachtet werden. Erst nach Erwärmen auf Raumtemperatur war eine Gasentwicklung erkennbar; die unerwartete braune Färbung ließ jedoch eher auf nitrose Gase und Zersetzung schließen, die durch eine massenspektrometrische Analyse, in der nur Edukt und elementares Iod nachgewiesen werden konnte, bestätigt wurde^[16].

Vermutlich scheiterte bereits die Diazotierung in konzentrierter Schwefelsäure. Die stark saure Umgebung führte dazu, dass MIM-Monoamin (**41**) vollständig in protonierter Form vorlag und somit ein elektrophiler Angriff des Nitrosylkations auf die Aminogruppe verhindert wurde. Demzufolge blieb die Bildung eines Diazoniumkations und die Weiterreaktion mit Iod aus. Grund für die dennoch

beobachtete Gasentwicklung war die Reduktion der salpetrigen Säure durch Iodid zu gasförmigem Stickstoffmonoxid, das wiederum an Luft zu Stickstoffdioxid oxidierte. Eine Reaktion zu **50** gelang auf diesem Weg nicht.

4.4.2.5 Synthese des MIM-Monosäure Phenolesters

Es wurde untersucht, ob sich die vorliegende Monosäure für eine Veresterung eignet. Hierzu wurde MIM-Monosäure (**8**) mit Phenol verestert.

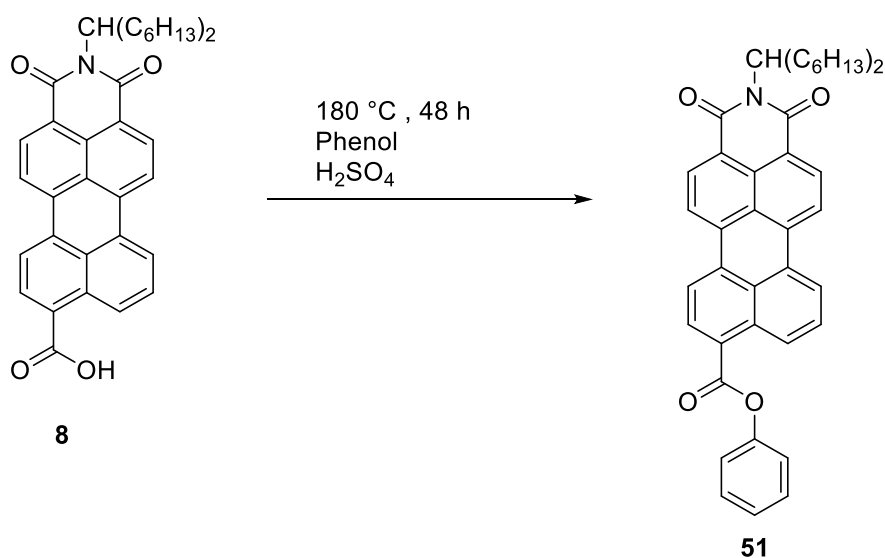


Abbildung 121: Veresterung der MIM-Monosäure (**8**) mit Phenol.

Hierzu wurde die MIM-Monosäure lediglich in Phenol gelöst, etwas Säure zugegeben und bei $180\text{ }^\circ\text{C}$ 48 h unter Rückfluss gekocht. Das gewünschte Produkt konnte in einer Ausbeute von 60% als intensiv gelb fluoreszierender Farbstoff isoliert werden. Die Veresterung mit Phenol hat gezeigt, dass die Aktivität der Monosäure ausreicht um eine Kondensationsreaktion in guten Ausbeuten einzugehen.

4.5 Steigerung der Reaktivität der Monosäure

Kondensationsreaktionen, vor allem mit Aminen, spielen in der Perylenchemie eine wesentliche Rolle. Zahlreiche Beispiele finden sich alleine in Arbeiten des AK Langhals wo neue Verbindungen durch das Einkondensieren von Aminen in aromatische Anhydride synthetisiert und systematisch untersucht wurden.

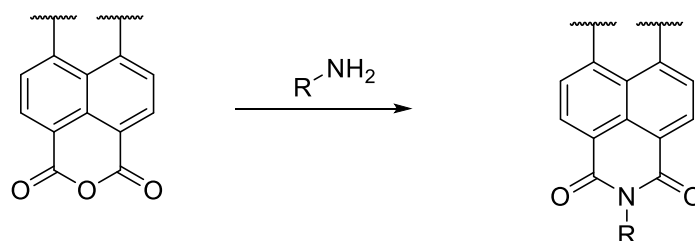


Abbildung 122: Typische Kondensationsreaktion von aromatischen Anhydriden mit einem Amin.

Je nachdem welche Amine in diesem Zusammenhang gewählt werden, konnten so zahlreiche Bichromophore von der Gruppe um Langhals synthetisiert werden. Wenn auch diverse Eigenschaften interessant sind, so unterscheiden sich die optischen Eigenschaften oft nur gering voneinander. Die MIM-Monosäure (**8**) bietet eine Möglichkeit die Forschung der Bichromophore auf direkt verknüpfte Systeme zu erweitern.

Hierbei stellt die Verbrückung über fortlaufende aromatische Systeme eine besondere Herausforderung dar.

Als Basis für solche Systeme sind in der Regel reaktivere Verbindungen wie **8** von Vorteil. Die Monosäure an sich eignet sich zwar als Akzeptor nucleophiler Substrate ist aber weniger affin gegenüber großen und hochmolekularen Systemen.

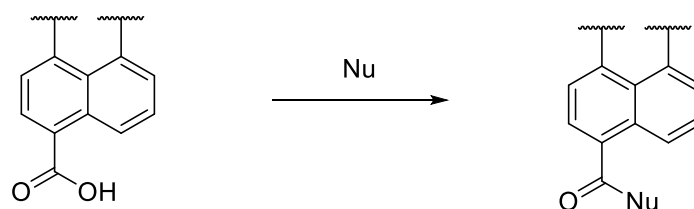


Abbildung 123: Nucleophil substituierbare Monosäure wie zum Beispiel (8)

Wie in Abbildung 122 gezeigt ist eine Substitution der Monosäure zwar machbar, aus energetischen Gründen aber in der Regel problematisch.

Eine Möglichkeit die Reaktivität der Carbonsäuregruppe zu steigern ist die Umwandlung in ein Säurechlorid. Süßmeier zeigte in seiner Arbeit schon, dass die Reaktivität durch eine Synthese des Säurechlorides stark zunimmt^[5]. Es gelang, ausgehend von der reinen MIM-Monosäure (**8**), das MIM-Monosäurechlorid (**9**) in guten Ausbeuten von bis zu 87% erhalten.

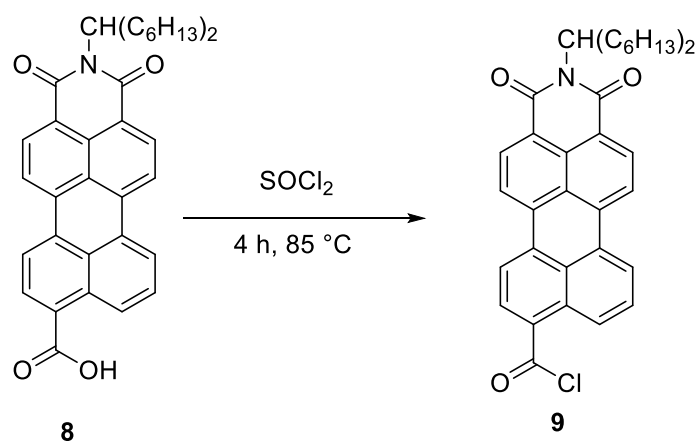


Abbildung 124: Aktivierung der Monosäure durch Umwandlung in ein Säurechlorid wie schon von Süßmeier beschrieben.

Die Verbindung konnte gut säulenchromatographisch aufgereinigt und spektroskopisch charakterisiert werden.

4.6 Versuche einer Synthese von direkt verknüpften Bichromophoren basierend auf MIM-Monosäure (8) und MIM-Monosäurechlorid (9).

4.6.1 Synthese von 1,3-Dioxo-2-(1-hexyheptyl)-2,3-dihydro-1*H*-benzo[10,5]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-8-dicarbonsäureanhydrid

Die einfachste Synthese eines Bichromophors aus der Monosäure ist eine Kondensation zweier Monosäuren zu einem offenkettigen Anhydrid. Erforderlich hierfür sind vor allem hohe Temperaturen und eine leichte Abspaltung des aus der Reaktion resultierenden Wassers.

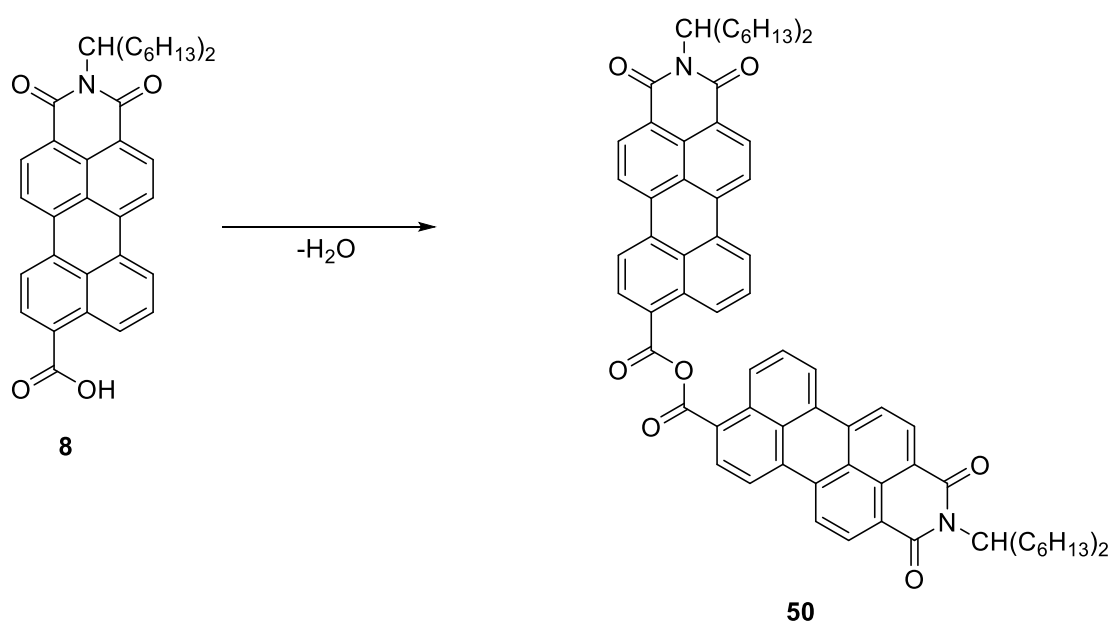


Abbildung 125: Darstellung der Kondensationsreaktion mit zwei MIM-Monosäuremolekülen (8).

Der Versuch wurde in Imidazol durchgeführt. Es konnte zwar eine Reaktion festgestellt werden, das gewünschte Produkt **50** konnte nicht erhalten werden.

4.6.2 Bildung von Bichromophoren durch Bildung des Ketons 8,8'-carbonylbis(2-(1-hexylheptyl)-1H-benzo[10,5]anthra[2,1,9-def]isochinolin-1,3(2H)-dion)^[16]

K. Weiland untersuchte in seiner Arbeit^[16], ob es durch Elektrophile aromatische Substitution zur Bildung eines asymmetrisch- bzw. symmetrisch substituierten Ketons kommen kann.

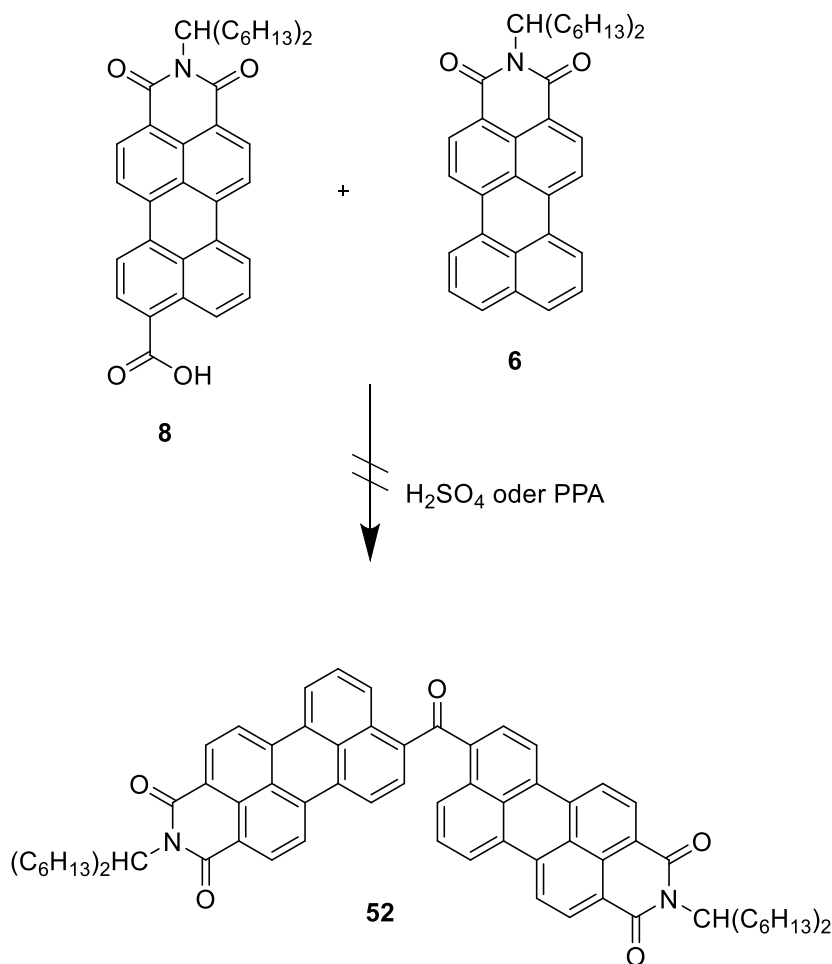


Abbildung 126: Bildung des Ketons ausgehend von der MIM-Monosäure (8) und MIM (6).

Die Synthese konnte nicht erfolgreich durchgeführt werden.

4.6.3 Friedel-Crafts Acylierung des MIM-Monosäurechlorides (9)

Eine naheliegende Reaktionsmöglichkeit des MIM-Monosäurechlorides (**9**) stellt die Friedel-Crafts Acylierung dar. Hierbei wird in der Regel ein Säurechlorid mit einem aromatischen System umgesetzt. K. Weiland^[16] stellt in seiner Arbeit die Möglichkeit einer solchen Reaktion basierend auf dem vorliegenden System vor.

Es wurden zwei Reaktionen durchgeführt.

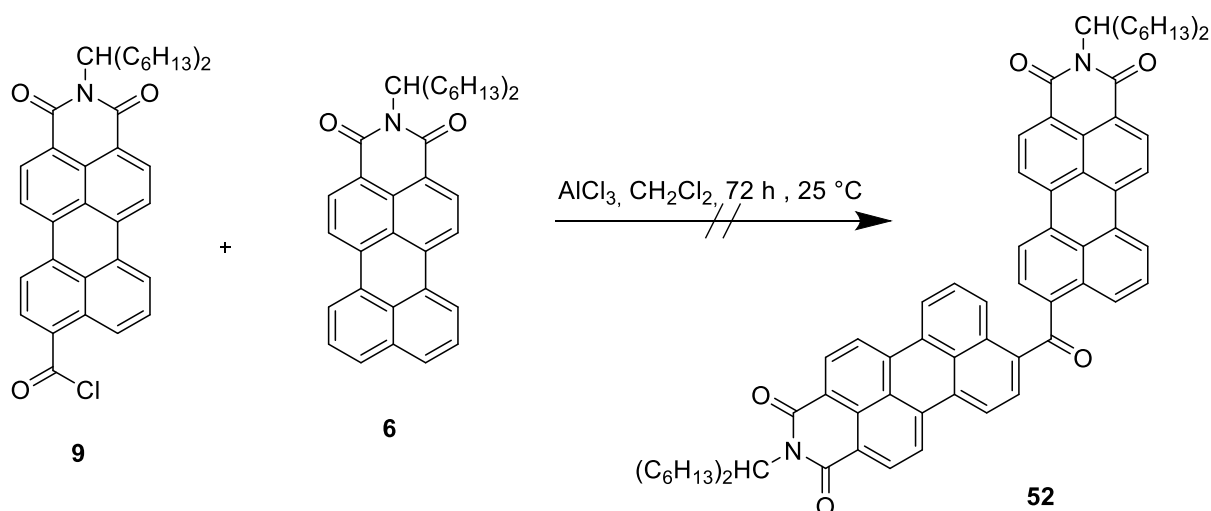


Abbildung 127: Synthese des Ketons (**52**) nach Friedel-Crafts

Zunächst wurde versucht die Reaktion mit MIM (**6**) durchzuführen. Die Reaktion gelang nicht. Vermutlich destabilisiert das verwendete MIM-Säurechlorid (**9**) das MIM (**6**) an den Ketofunktionen und deaktiviert so das aromatische System für die nachfolgende Addition.

Eine weitere Reaktion unter Verwendung eines defunktionalisierten Aromaten im vorliegenden Fall Perylen gelang hingegen in geringen Ausbeuten.

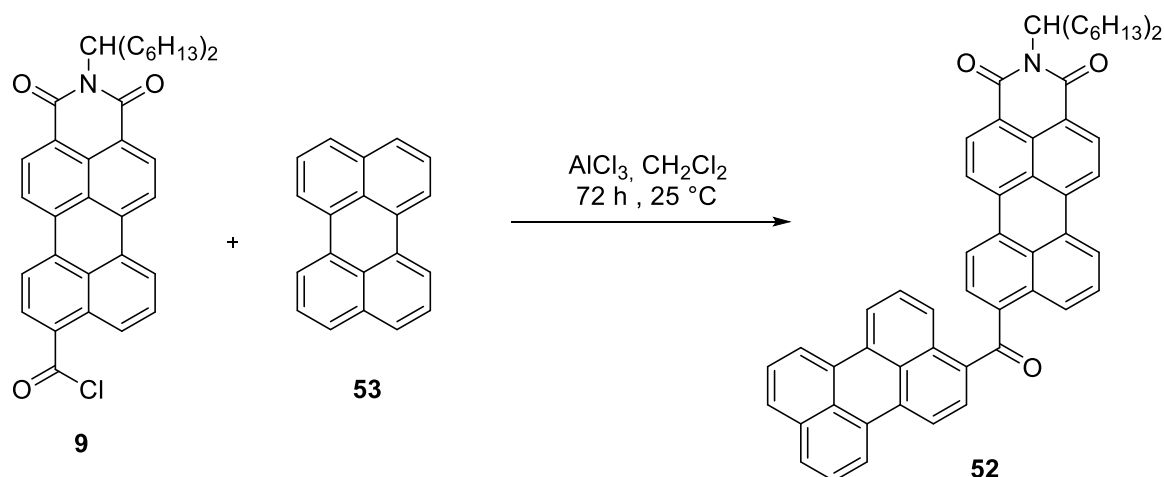


Abbildung 128: Synthese des asymmetrischen Ketons (52) mit der MIM-Monosäure (9) und Perylen (53).

Das gewünschte Produkt konnte nicht zweifelsfrei identifiziert werden da eine vollständige Aufreinigung nicht gelang. Es konnten nur Hinweise auf die erfolgreiche Synthese gefunden werden. Vermutlich ist die Ursache dafür in der gesteigerten Reaktivität zu suchen da die Aktivierte Carbonsäure vorwiegend mit anderen, in der Lösung vorhanden, Nucleophilen reagiert. Weiland gelang es nicht eine nähere Analyse der Umstände durchzuführen.

4.7 Höhere Homologe, Bichromophore, Quaterrylen

Resultierend aus der Reaktion mit dem Kupferreagenz lassen sich weitere, interessante Verbindungen synthetisieren. Es lässt sich ebenfalls zeigen, dass die Reaktion mit unterschiedlichen Edukten, unter anderem einer anderen Kupfer(I)-Verbindung, durchgeführt werden muss da eine generelle Vorschrift für eine erfolgreiche Reaktion nicht gefunden wurde. Unter anderem spielt die Lösemittelmenge dabei eine wesentliche Rolle.

Es soll in Folgendem auf die Möglichkeiten der C-C-Verknüpfungsreaktion zur Darstellung großer, bichromophorer Systeme eingegangen werden. Es wurde auf eine Optimierung der jeweiligen Synthese verzichtet da die Machbarkeit der Synthese im Vordergrund stand. Gleiches gilt für eine umfassende Charakterisierung und Analytik.

4.7.1 Reaktionen des MIM-Bichromophores

Entsprechend der in Kapitel 3 beschriebenen Reaktion die eine Gesamtausbeute, von über 85% an **26** liefert kann problemlos nach weiteren Reaktionen des Bichromophors **26** gesucht werden.

Der zweite Syntheseweg von **26** über das Monobrom-MIM (**32**) hat sich diesbezüglich zwar als effizient aber kompliziert herausgestellt. Voraussetzung ist eine präzise Einwaage des Broms da Mehrfachbromierungen sehr leicht von statten gehen. Effektiv und reproduzierbar lassen sich, bei reinen Edukten, 70 bis 80% Gesamtausbeute erzielen.

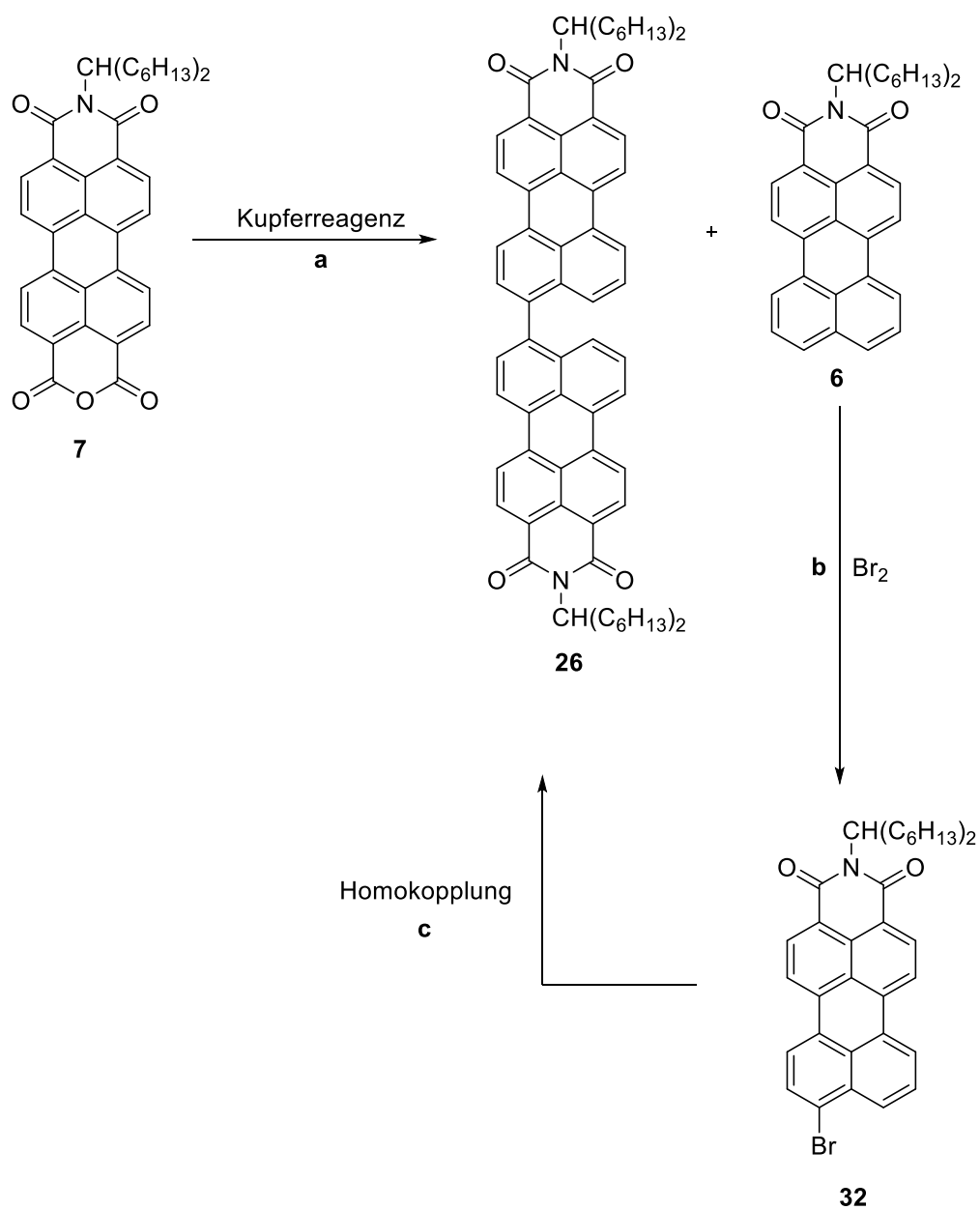


Abbildung 129: Übersicht über die effizienten Synthesemöglichkeiten des Bichromophores (26). Das resultierende Nebenprodukt 6 wird bei diesem Weg über das Monobrom-MIM (32) zu weiterem Bichromophor umgesetzt.

4.7.1.1 Synthese des MIM-Bichromophor-Anhydrid (54) (BiMIMA)

Die größte Hürde bei der Arbeit mit den höheren Homologen der Perylenbisimide stellt die schlechte Löslichkeit der Perylensysteme in organischen Alkoholen und polaren Lösemitteln dar. So lässt sich der MIM-Bichromophor (**26**) sehr schlecht im Gegensatz zu MIMA (**7**) in *tert*-Butanol verseifen. Die einseitige Verseifung des MIM-Bichromophors (**26**) eröffnet andererseits den Weg hin zu einer neuen Substanzklasse die es ermöglicht, Bichromophore Perylensysteme mit zwei „asymmetrischen“ Einheiten zu darzustellen.

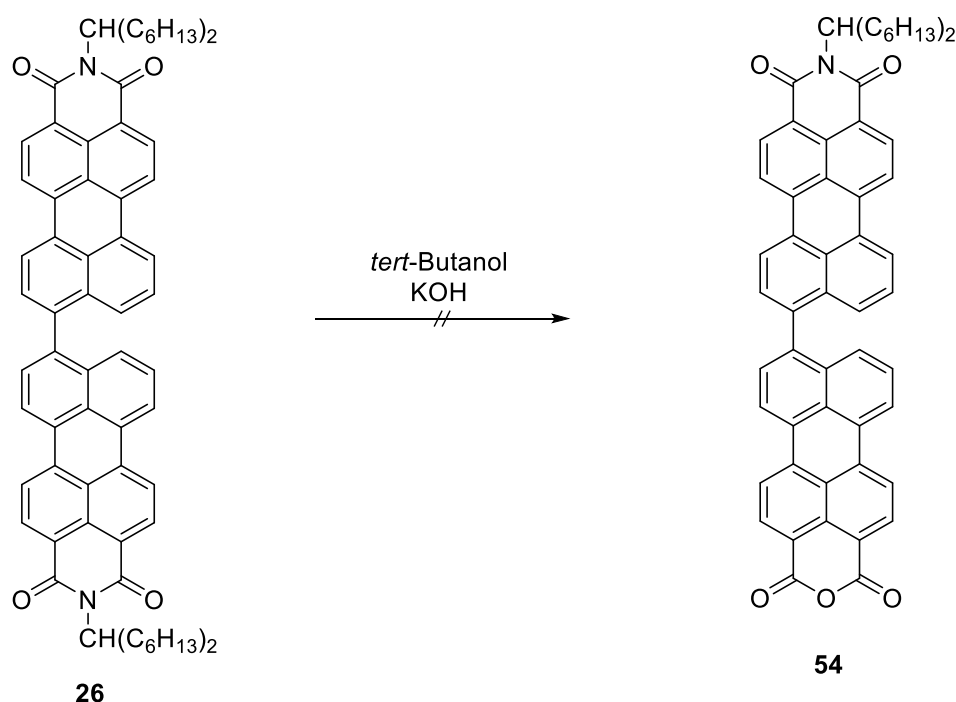


Abbildung 130: Die Verseifung von MIM-Bichromophor in *tert*-Butanol war nicht erfolgreich.

Die Suche nach Alternativen Lösemitteln ergab, dass sich längerkettige und verzweigte Alkohole oder auch Cyclohexanol besser eignen. Eine Versuchsreihe mit unterschiedlichen Alkoholen und Reaktionszeiten ergab die nötigen Informationen.

Tabelle 22: Auflistung der Verseifungsversuche.

Alkohol	KOH [Äquiv.]	Zeit [min.]	Temperatur [°C]	Maximale Ausbeute 54 [%]	Nebenprodukte [%]
<i>tert</i> -Butanol	6 – 28	12-30	110	< 3	< 5
2-Methyl-2-butanol	6 - 28	12 - 30	90 - 140	~14	< 3
Cyclohexanol	6 - 28	12 - 30	110 -170	~12	< 3

Die in Tabelle 22 aufgeführten Versuche haben gezeigt, dass sich entweder *tert*-Amylalkohol oder Cyclohexanol als Lösemittel eignen. Es konnten Ausbeuten von bis zu 14% erreicht werden wobei das nicht umgesetzte Edukt fast vollständig zurückgewonnen werden konnte. Die Versuche haben gezeigt, dass sich das Edukt nahe der Löslichkeitsgrenze in gängigen organischen Alkoholen bewegt. Bei der Zugabe von zu viel KOH lässt sich beobachten, dass das Edukt teilweise ausfällt.

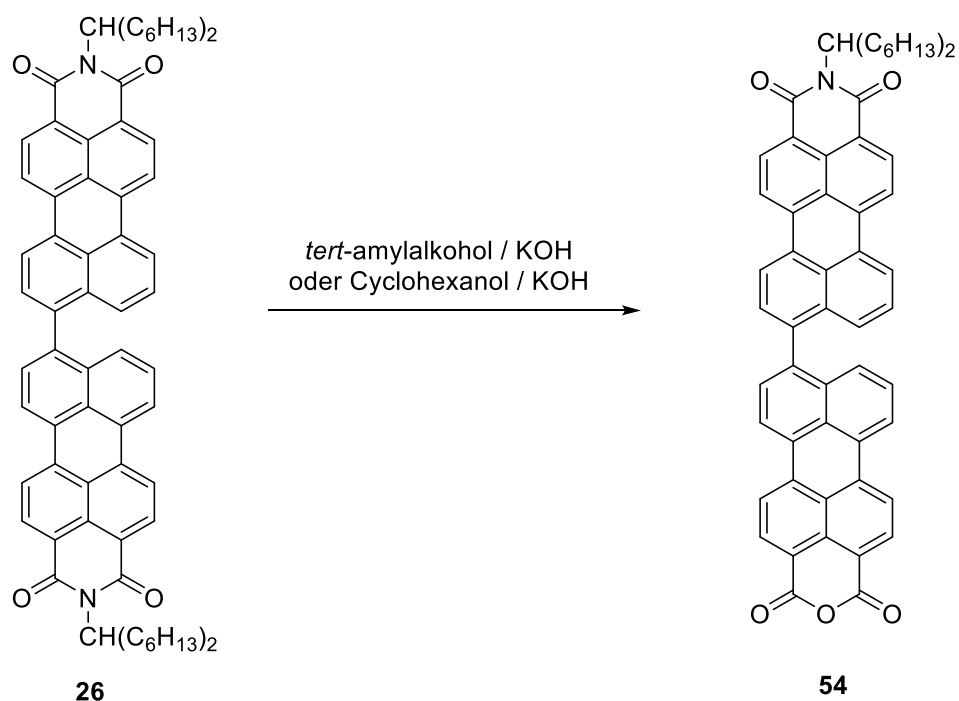


Abbildung 131: Schematische Reaktion von (26) zum BiMIMA (54).

Ein weiterer Faktor ist die schlechte Aufreinigbarkeit und Chromatographierbarkeit des Produktes. Um das Lösemittel vollständig von dem Produkt abzutrennen musste die Reaktionslösung zunächst mit einem Ethanol/Wassergemisch emulgiert werden. Das Produkt wurde nach dem Abfritzen und der säulenchromatographischen Reinigung als violetter Feststoff erhalten.

Durch Wiedereinsetzen des nicht umgesetzten Eduktes lassen sich bei mehrmaligem durchführen der Reaktion Ausbeuten von bis zu 90% erhalten. Wird entsprechend viel Edukt verwendet, werden gute Resultate erhalten.

4.8 Identifikation des Produkts 54

Da es nicht gelang ein elementaranalysenreines Produkt zu erhalten, wurde versucht, das Produkt mit Hilfe von produktspezifischen Folgereaktionen zu identifizieren.

4.8.1 Synthese von 26 ausgehend von BiMIMA (54)

Hierzu wurden zwei Versuche mit unterschiedlichen Aminen zum Nachweis des Produktes herangezogen. Zunächst wurde der Schritt zurück zum Bichromophor gegangen.

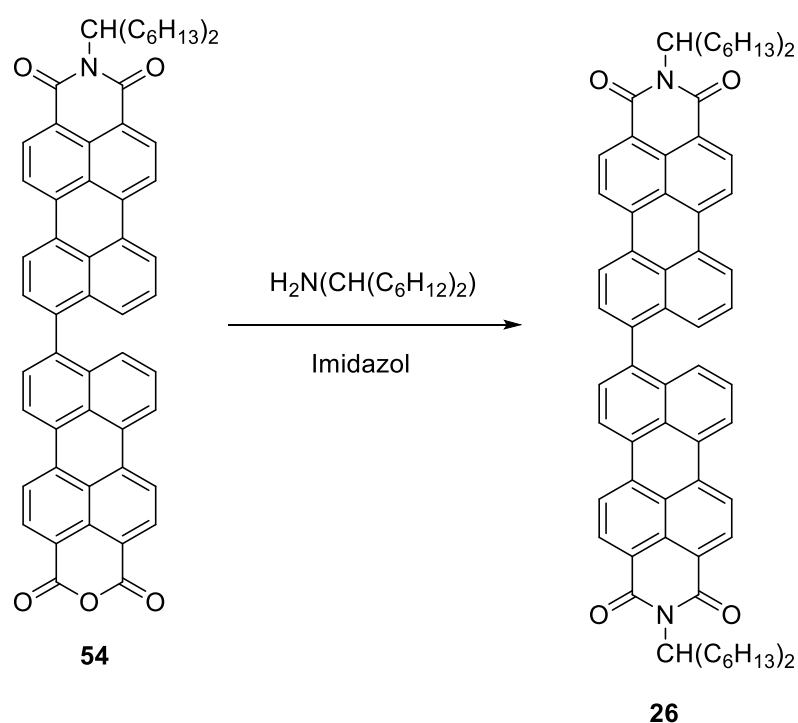


Abbildung 132: Umsetzung des BiMIMA (54) mit S13-Amin (74).

Die Umsetzung mit S13-Amin (74), wie in Abbildung 132 zu sehen, in Imidazol, „zurück zum Edukt 26“, gelang fast quantitativ.

4.8.2 Synthese von 2-Butyl-2'-(1-hexyheptyl)-1*H*,1'*H*-[8,8'-bibenzo[10,5]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin]-1,1',3,3'(2*H*,2'*H*)-tetraon

Für die zweite Reaktion wurde ein anderes Amin, in diesem Fall Butylamin, verwendet.

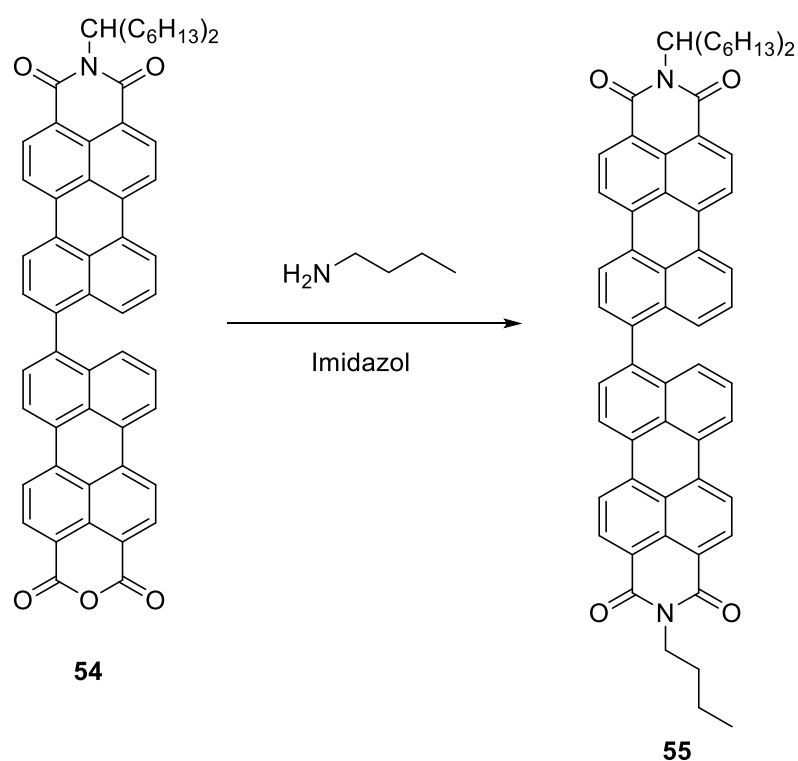


Abbildung 133: Umsetzung des BiMIMA (**54**) mit Butylamin.

Die Reaktion mit Butylamin, wie in Abbildung 133 dargestellt, gelang mit einer Ausbeute von 80%. Das Produkt (**55**) konnte elementaranalysenrein erhalten werden.

4.8.3 Synthese von 2-(5-Iodopyridin-2-yl)-2'-(1-hexylheptyl)-1*H*,1'*H*-[8,8'-bibenzo[10,5]anthra[2,1,9-def]isochinolin]-1,1',3,3'(2*H*,2'*H*)-tetraon

Ein weiteres Substitutionsprodukt konnte mit einer Ausbeute von ca. 63% erhalten werden. Es wurde ein „Spacer“ für eine weiteren Umsetzung mit anderen Substraten verwendet werden.

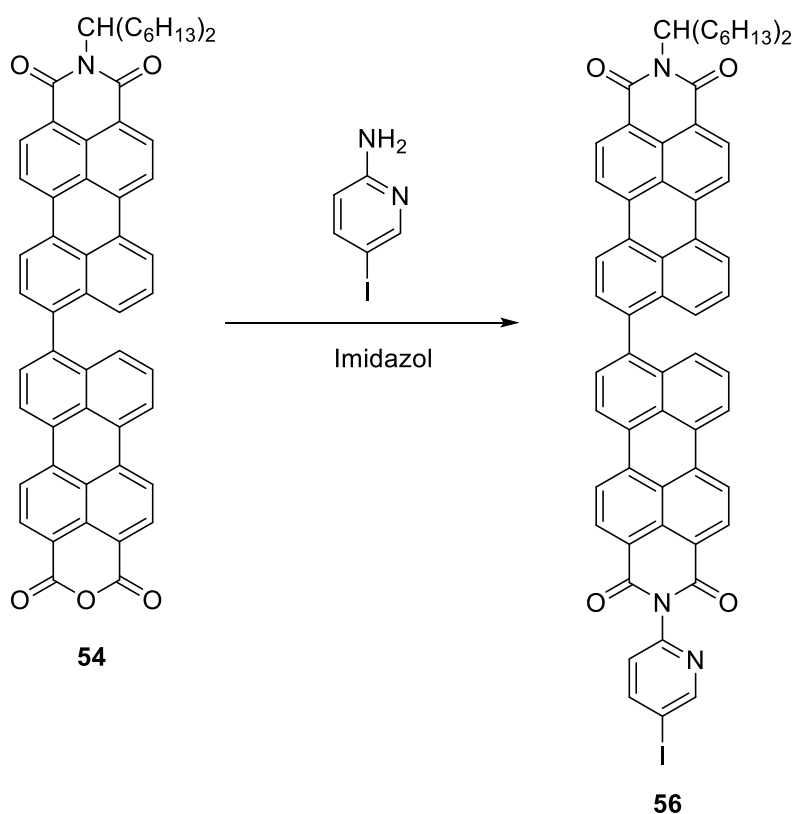


Abbildung 134: Umsetzung von (54) mit 5-iodopyridin-2-amin

Die Synthese ist in Abbildung 134 dargestellt. Da sich die Aufreinigung als sehr kompliziert herausstellte und das Edukt nicht vollständig beseitigt werden konnte, wurde das Produkt lediglich mittels MALDI-TOF identifiziert.

4.8.4 Synthese von 2-(Naphthalin-1-yl)-2'-(1-hexylheptyl)-1*H*,1'*H*-[8,8'-bibenzo[10,5]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin]-1,1',3,3'(2*H*,2'*H*)-tetraon

Ein weiterer Versuch war die Kondensation des mittels zuvor synthetisierten 1-Naphthalinamin.

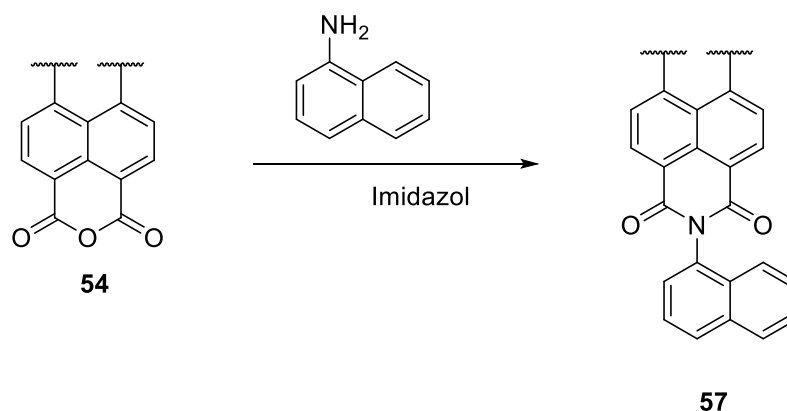


Abbildung 135: Umsetzung von (**54**) mit zuvor synthetisiertem 1-Naphthalinamin.

Die Synthese von **54** gelang mit einer Ausbeute von ca. 63%. Das Produkt konnte wegen der schlechten Chromatographierbarkeit nicht elementaranalysenrein erhalten werden. Das Edukt konnte nicht vollständig entfernt werden. Die Identifikation gelang mittels MALDI-TOF-Analyse.

4.9 Synthese des Quadchromophores (58) aus zwei BiMIMA (54) Verbindungen

Die Frage nach der Möglichkeit einer C-C-Knüpfung von zwei BiMIMA -Verbindungen (54) stellt sich nach der erfolgreichen Decarboxylierung des aromatischen Anhydrids.

Die Untersuchungen ergaben, dass eine Reaktion wie in Kapitel 2 beschrieben mit Kupfer(I)acetat nicht erfolgreich war. Es wurden Versuche mit Kupfer(I)chlorid durchgeführt.

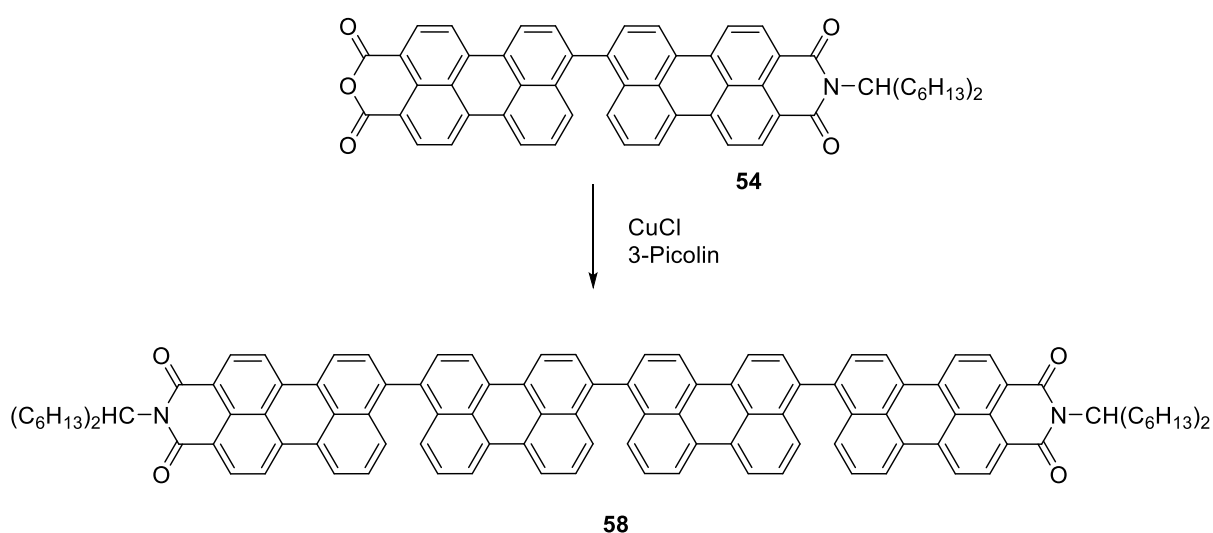


Abbildung 136: Synthese des Quadchromophores (58) durch CuCl

Zahlreiche Versuche ergaben, dass das gewünschte Produkt in kleinen Mengen entstanden war. Eine Identifikation gelang nur mittels MALDI-TOF. Es wurde vermutet, dass die Substanz wenig stabil ist und in den meisten Analysemethoden Probleme bereitet. Eine NMR-spektroskopische Analyse der Verbindung schlug ebenfalls fehl. Sowohl die schlechte säulenchromatographische Trennbarkeit als auch die schlechte Analysemöglichkeit durch spektroskopische Methoden lässt sich eventuell durch das Auftreten verschiedenen Isomere der Verbindung erklären. Die Möglichkeit einer freien Rotation der Einfachbindungen ist ebenfalls einen Faktor der bei der Analysierbarkeit und Aufreinigbarkeit eine wesentliche Rolle spielt.

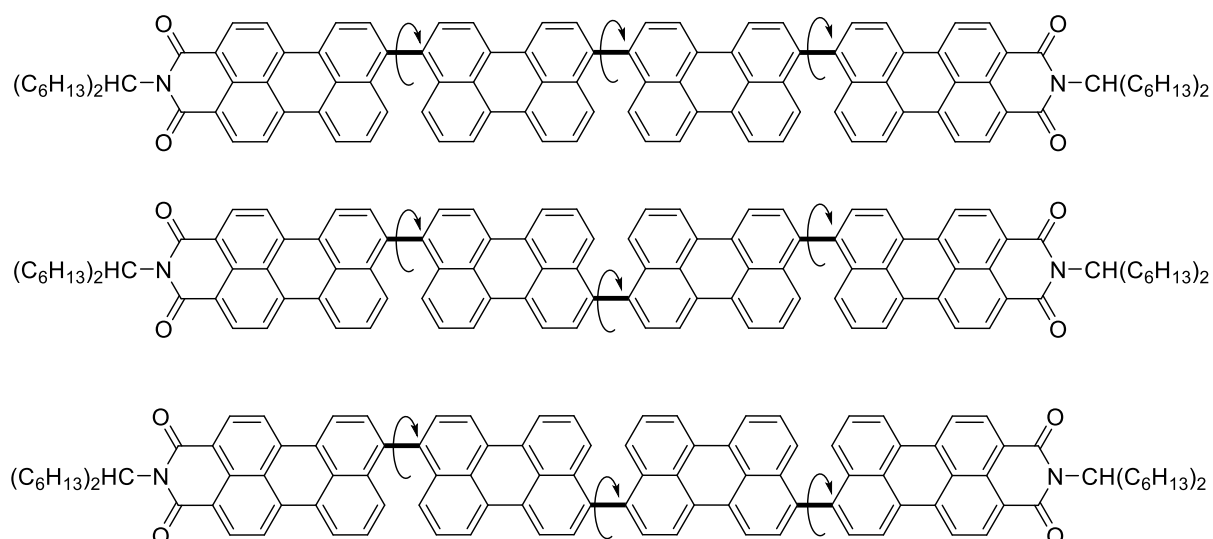


Abbildung 137: Schematische Darstellung der möglichen Isomere von (**58**) sowie der Rotationsfähigkeit der Verbindung.

Nach der säulenchromatographischen Aufreinigung und durch eine gezielte Vorgehensweise bei der MALDI-TOF Analyse konnte ausgeschlossen werden, dass es sich bei der Verbindung um ein Artefakt der Spektroskopie handelt. So konnte nachgewiesen werden, dass in keinem Fall und keinem Anteil aus zwei BiMIM-Verbindungen **59**, oder ein Nebenprodukt der Synthese, dasselbe Signal wie Okterylenequadchromophor **58** aufweist. Die Masse des Okterylenequadchromophors konnte durch zahlreiche Messungen sehr präzise auf 1505,97 [M^+] bestimmt werden.

4.10 MIM-Bichromophor-MIM (BiMIM) (59)

Nach der erfolgreichen Synthese von BiMIMA (54) war es naheliegend auch eine Decarboxylierung von 54 zu versuchen. Es stellte sich heraus, dass eine Decarboxylierung zwar möglich ist, diese aber sehr langsam von statten ging. Es wurden die optimalen Reaktionsbedingungen für eine erfolgreiche Synthese ermittelt.

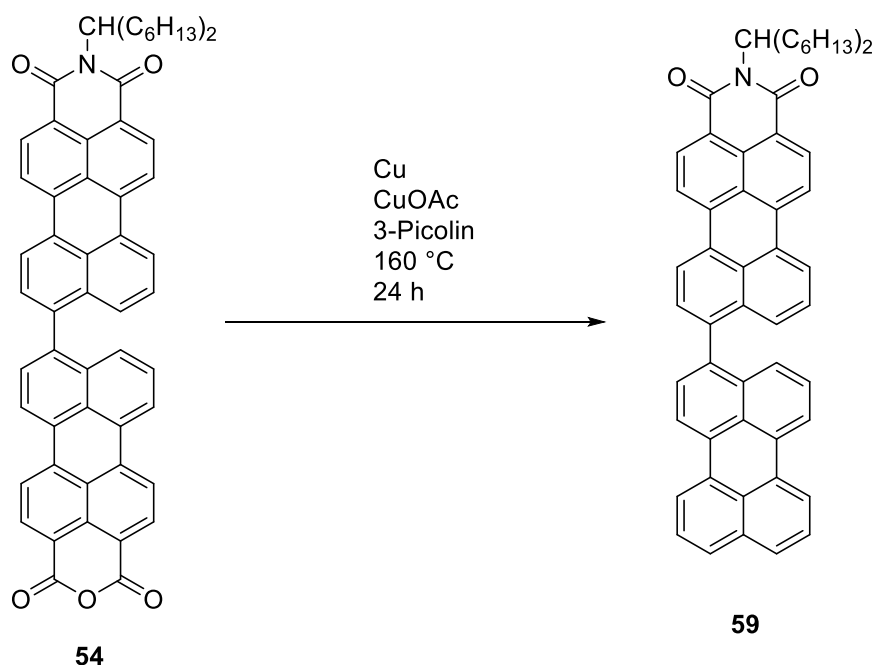


Abbildung 138: Synthese des BiMIM (59) aus dem synthetisierten BiMIMA (54).

Es konnte festgestellt werden, dass die Reaktion mit CuCl wenig erfolgreich war. Bei einer Reaktion mit CuOAc als Kupfer(I)-Verbindung wurde ein wesentlich besseres Ergebnis erzielt. Es konnten Ausbeuten von bis zu 23% erreicht werden. Maßgebend für eine erfolgreiche Umsetzung war auch eine Reaktionszeit von mindestens 24 h bei einer Reaktionstemperatur von 160 °C.

Die vorliegende Reaktion zeigt sehr gut das Zusammenspiel zwischen den verschiedenen Reaktanden und bestätigt die in Kapitel 2 und 3 vorgeschlagene Notwendigkeit die Reaktionsbedingungen jeweils an die gewünschte Reaktion anzupassen.

Des Weiteren können aus den veränderten Reaktionsbedingungen und den Eigenschaften des Edukts weitere Rückschlüsse auf den vorliegenden Reaktionsmechanismus gezogen werden. Ein Hauptunterschied der Edukte ist zum einen die Größe und zum anderen die Möglichkeit der freien Rotation um die C-C Achse des Moleküls.

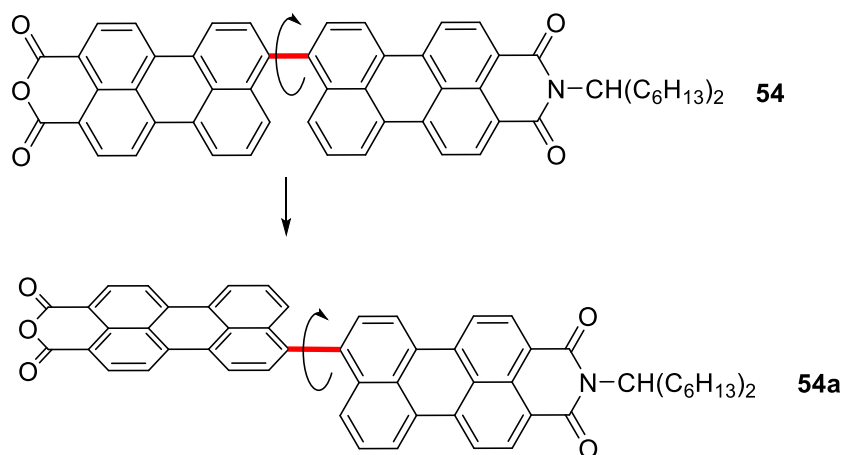


Abbildung 139: Rotationsmöglichkeit um die C-C Verknüpfung des Bichromophores. 54a wahrscheinliche Konformation aufgrund sterischer Effekte.

Aufgrund der sterischen Hinderung der Wasserstoffatome liegt das Molekül **54** vermutlich in einer dreidimensionalen, gegeneinander verdrehten, Struktur vor (**54a**). Eine solche Konformation würde möglicherweise eine Anlagerung zum Beispiel an einer Kupferoberfläche erschweren.

Der Zugang zu der Anhydridfunktion sollte dagegen nicht weiter beeinträchtigt werden. Es kann also Vermutet werden, dass die lange Reaktionsdauer bei den vorhandenen Reaktionsbedingungen in erster Linie von der schlechteren Anlagerung des Moleküls **54** an die Kupferoberfläche ausgegangen werden kann. Hierbei konnte nicht geklärt werden, ob die Anlagerung an der Kupferoberfläche direkt oder als Teil eines Komplexes in Lösung stattfindet.

4.11 Synthese des 3,3'-Biperylen

Analog zur Reaktion des Bisanhydrids **20** wurde versucht, das 3,3'-Biperylen zu synthetisieren. Die Synthese gelang in geringen Ausbeuten. Maßgeblich für den Ausbeuteverlust war die schlechte Aufreinigbarkeit des Bisanhydrids **60**. Die Synthese gestaltet sich ähnlich zu den Ergebnissen die bereits bei dem Perylenbisanhydrid **20** zu finden sind.

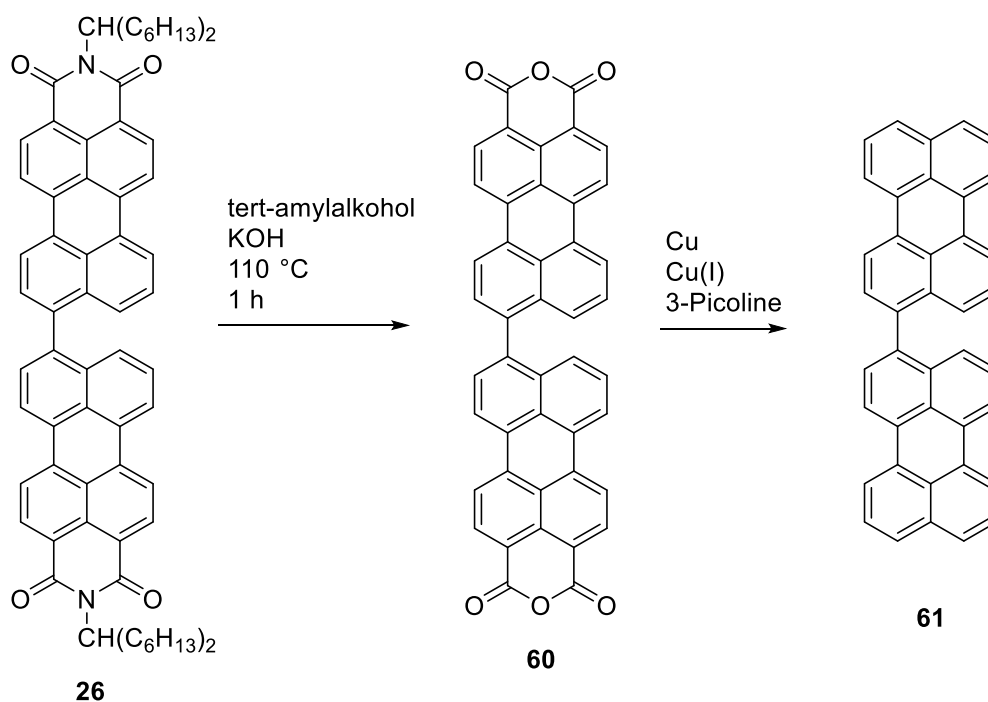


Abbildung 140: Synthese des 3,3'-Biperylen (**61**) aus **26** über **60**.

Wegen der schlechten Löslichkeit von **60** wurde nach dem Ausfällen des Produktgemisches direkt weiter verwendet.

4.12 Reaktionen des Quaterrylens

Hofer beschreibt in seiner Arbeit unter anderen auch die Synthese des Quaterrylene-Monoanhydrids^[19]. Im Vergleich zum bereits bekannten MIM-Bichromophores ist der Grundkörper des Quaterrylens ein durchgehendes, geschlossenes π -System.

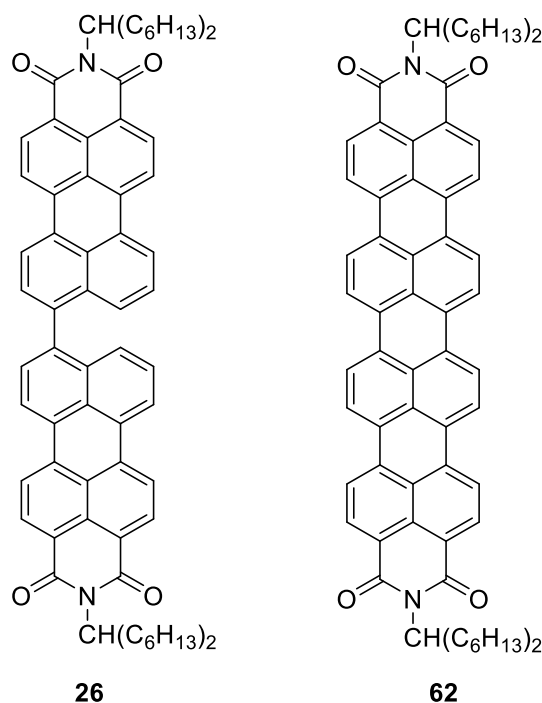


Abbildung 141: Struktur von MIM-Bichromophor (26) und Quaterrylenebisimid (62).

Wie eingangs beschrieben, absorbiert Quaterrylenebisimid nahe dem NIR-Bereich des sichtbaren Lichtes bei > 700 nm. Die Emission der absorbierten Strahlung erfolgt dann entsprechend im nahen Infrarot-Bereich mit einem Maximum bei nahe den 750 nm. Die einseitige Verseifung des Quaterrylens (**62**) und die anschließende Aufreinigung des Produktes gestaltet sich nach Hofer^[19] schwierig und resultierte in einem, nur als Pigment verwendbaren Produkt. Ebenfalls gestaltet sich eine Synthese auf metallorganischem Wege schwierig, da das elektronenreiche System einen schweren Zugang für die Erweiterung der Molekülachse bietet.

Wie bereits beschrieben, ist eine Substitution in *peri*-Position großer π -Systeme von größerem Vorteil als eine laterale Erweiterung durch Substituenten. Die Möglichkeit einer *peri*-Erweiterung bei großen π -Systemen mittels Decarbonylierung und Decarboxylierung wurde erörtert.

Das von Hofer beschriebene Quaterrylen-MIMA^[19] lässt sich nach der Synthese in *tert*-Amylalkohol mit KOH sehr gut mittels einer Ethanol/Chloroform-Mischung säulenchromatographisch aufreinigen. Die Ausbeute bei optimalen Reaktionsbedingungen beträgt ca. 30%.

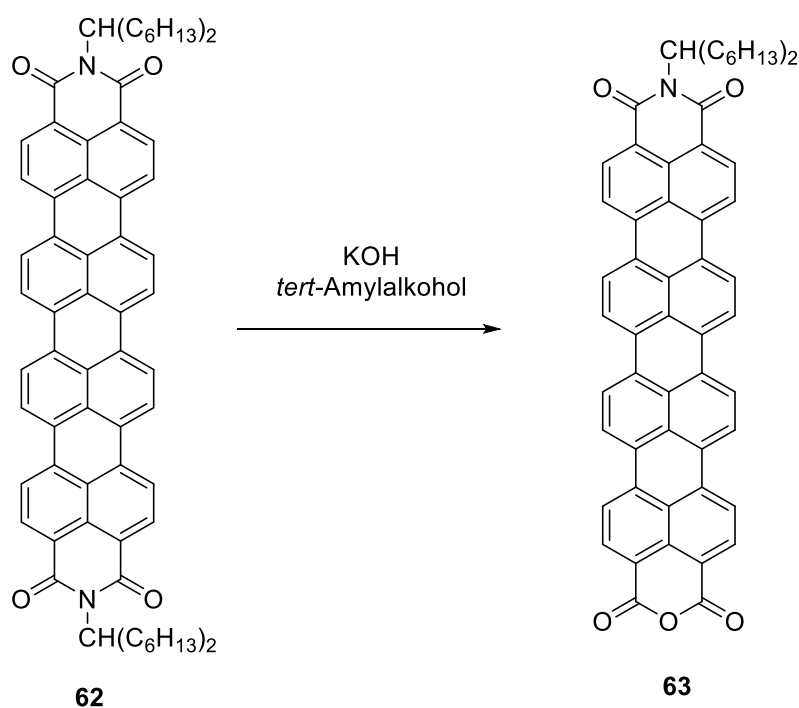


Abbildung 142: Synthese des Quaterrylen MIMA (QMIMA, 63)

Nach der Aufreinigung des Produktes gelang die Defunktionalisierung des Produktes in *peri*-Stellung durch das Kupferreagenz.

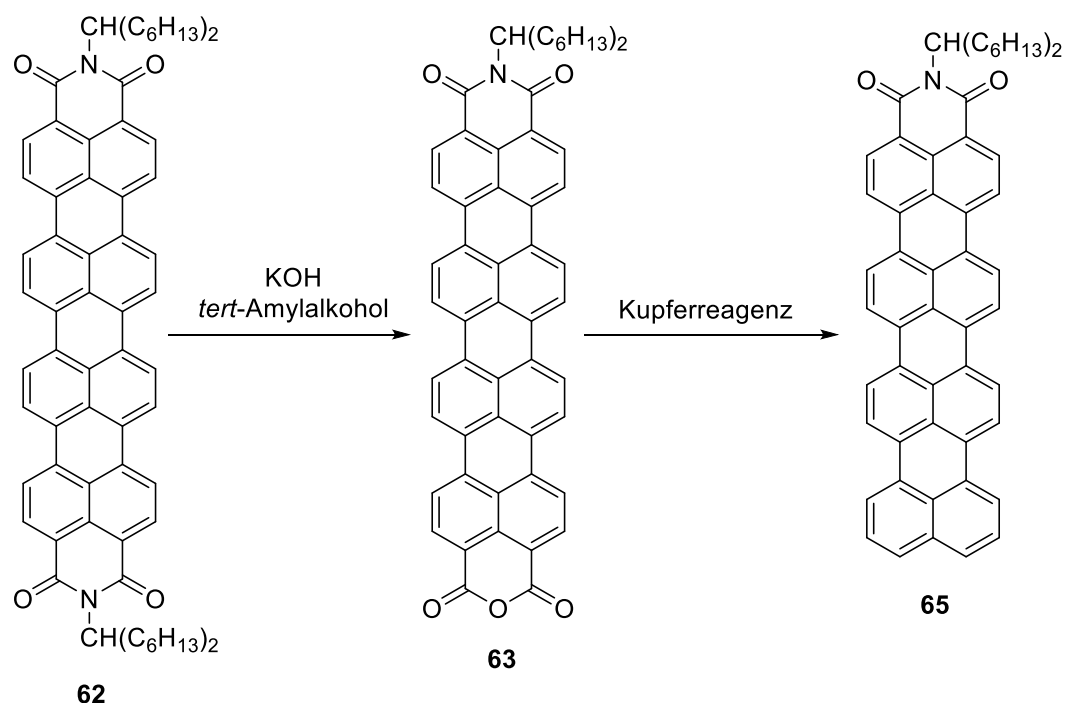


Abbildung 143: Defunktionalisierung des Quaterrylens (62) über 63 zu 65.

Die Reaktion von **63** zu **65** gelang mit geringen Ausbeuten von ca. 5%. Das Produkt konnte massenspektroskopisch identifiziert werden. Es gelang nicht die Reaktion auf der Stufe der Monosäure zu stoppen. Zusammenfassend lässt sich über die Decarboxylierung und Funktionalisierung von **63** sagen, dass diese Reaktion viele Möglichkeiten bietet.

5. Zusammenfassung aus Ausblick

5.1 Reaktion von Kupfer und Kupfer(I)

Ausgehend von einer bekannten Reaktion deren Mechanismus in den letzten 13 Jahren nicht weiter aufgeklärt werden konnte wurden zwei neue Reaktionen gefunden. Zum einen eine Decarbonylierungsreaktion, die aus aromatischen Anhydriden unter der Spaltung einer C-C Bindung eine CO-Einheit entfernt und dementsprechend in einer Monosäure resultiert. Zum anderen eine Reaktion die, ausgehend von aromatischen Anhydriden, zunächst eine C-C-Bindung bricht und in derselben Reaktion eine neue C-C-Bindung knüpft.

Ermöglicht wird diese Reaktion durch die Verwendung von Kupfer und Kupfer(I) die gemeinsam in der Reaktion als Reaktanden wirken.

Die gefundene Reaktion ist einer der wenigen Beispiele die bisher bekannt sind, in denen ein Übergangsmetall als Reagenz in zwei Oxidationsstufen vorliegen muss und die je nach Wahl der Reaktionsbedingungen und der Beschaffenheit der Kupfer(I)-Verbindung als Reaktionspartner zu zwei komplett unterschiedlichen Produkten führt.

Ausgehend von der gefundenen Reaktion konnten diverse neue Ausgangsprodukte in der Perylen-Farbstoffchemie mit hoher Effizienz und Ausbeute unter milden Bedingungen synthetisiert werden.

Die Aufklärung des genauen Reaktionsmechanismus mit Kupfer und Kupfer(I) steht noch aus.

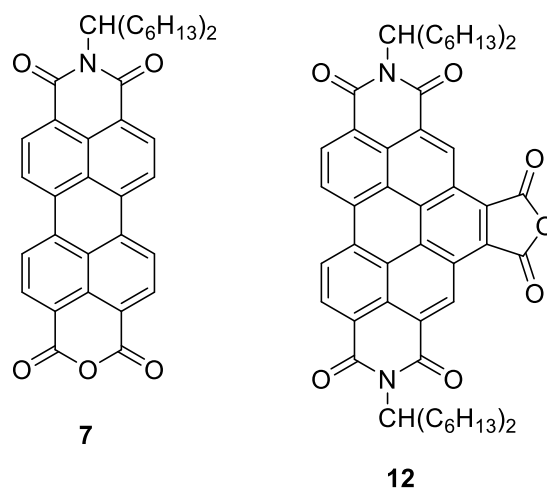


Abbildung 144: Modellverbindungen in dieser Arbeit

Es konnte in Kapitel 4 an einigen weiteren Beispielen gezeigt werden, dass sich die Reaktion mit Kupfer und Kupfer(I), zumindest nach bisherigem Kenntnisstand, verallgemeinern lässt. Es konnte demnach eine Methode gefunden werden, um cyclische aromatische Anhydride auf einfachem Wege und unter milden Bedingungen zu modifizieren. Besonderes Augenmerk wurde dabei auf die im Arbeitskreis Langhals gängigen aromatischen Anhydride wie zu Beispiel **7** und **12** gelegt.

5.2 Auf einfachem Wege zugängliche Verbindungen resultierend aus den gefundenen Reaktionen

5.3 Decarbonylierung und Decarboxylierung – Zahlreiche neue funktionelle Chromophore auf Basis der Perylene und deren Vorverbindungen.

Durch die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse steht der Weg zu zahlreichen Verbindungen mit den unterschiedlichsten Eigenschaften offen. Zwar gelang es auch in der Vergangenheit derartige Verbindungen zu synthetisieren allerdings nur mit erheblichem Synthesaufwand und in schlechten Ausbeuten.

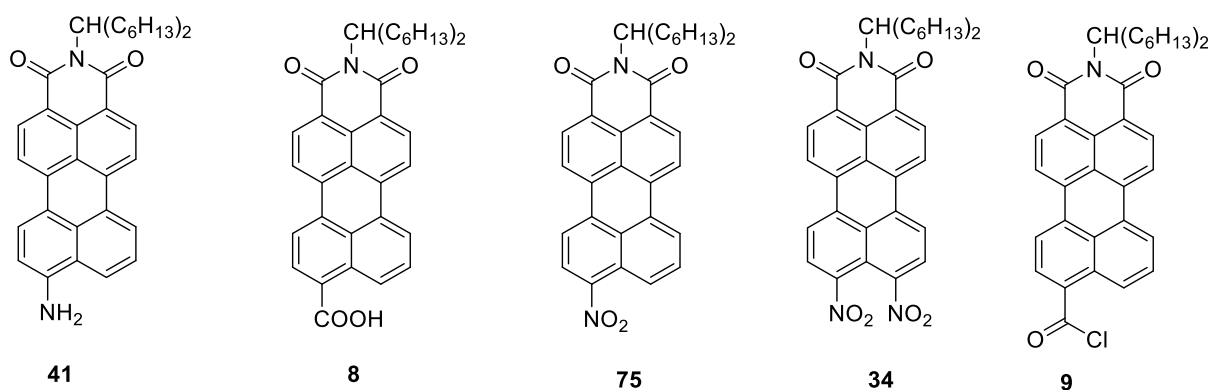


Abbildung 145: Beispiele für Precursorverbindungen die den einfachen Zugang zu zahlreichen Verbindungen ermöglichen.

Beispiele für Verbindungen mit verhältnismäßig kleinen Molekulargewicht sind MIM (**6**), MIM-Monoamin (**41**), MIM-Monosäure (**8**), Mononitro-MIM (**75**), Dinitro-MIM (**34**) und das MIM-Monosäurechlorid (**9**). Es konnten interessante Eigenschaften der Precursorverbindungen gefunden werden.

5.4 C-C-Verknüpfung und neue Verbindungen

Durch die Kohlenstoff-Kohlenstoffverknüpfung können allein in der Perylenchemie zahlreiche neue Verbindungen synthetisiert werden. Die Verknüpfung von aromatischen Anhydriden ermöglicht die relativ einfache Synthese einer Vielzahl von komplexen Verbindungen die, wenn überhaupt, sonst nur auf aufwendigem Weg und über viele Synthesestufen zu erreichen sind. So sind zahlreiche Verbindungen darstellbar die ein hohes Potential sowohl in der Farbstoffchemie als auch für andere Anwendungen haben.

Durch die Funktionalisierung in *peri*-Stellung bietet das Kupferreagenz die Möglichkeit Verbindungen zu synthetisieren die einen effizienten Zugang zum NIR-Bereich durch eine Erweiterung des Systems entlang der Molekülachse ermöglicht. Nachfolgend in Abbildung 152 sind einige Beispiele dargestellt.

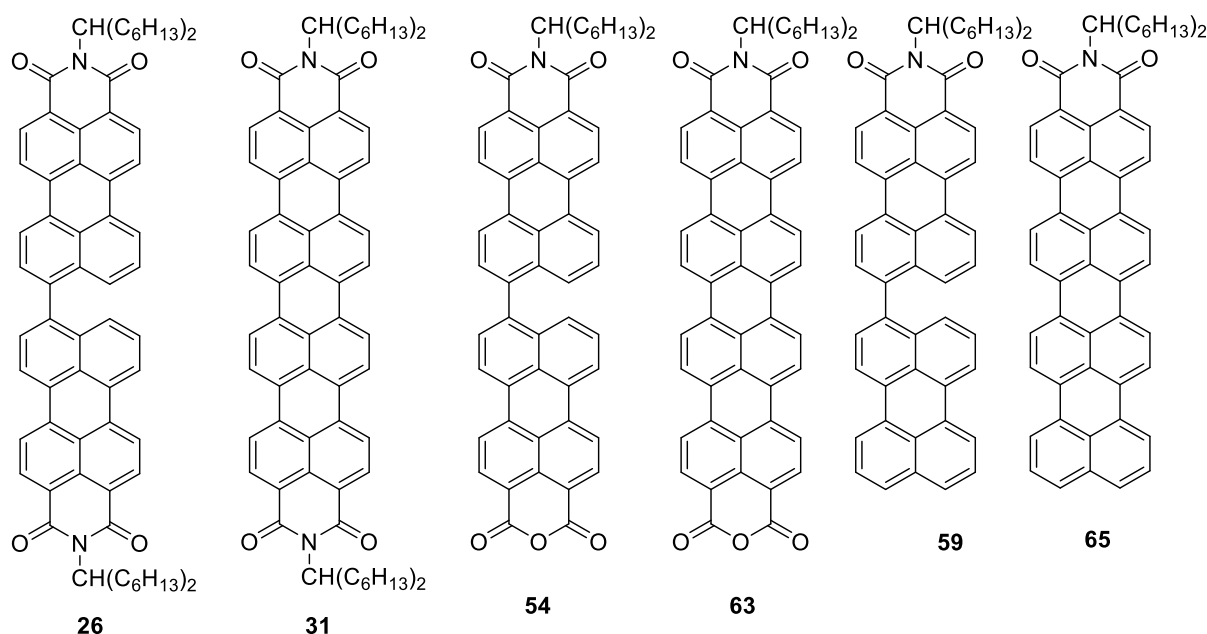


Abbildung 146: Zahlreiche neue Bichromophore und weiterführende Verbringungen sind möglich.

5.5 Aromatische Fünfring-Anhydride

Mit der Decarbonylierung und Decarboxylierung aromatischer fünfring Anhydride konnte gezeigt werden, dass die Effizienz des Kupferreagens sich auf wichtige aromatische Anhydride erstreckt. Aromatische Systeme die zu einer 2,2 Cycloaddition fähig sind, können durch den Einsatz von Maleinsäureanhydrid und nachfolgender Defunktionalisierung um eine C₂-Einheit erweitert werden.

5.6 Ausblick

In dieser Arbeit wurde in erster Linie die Reaktion bezüglich der Perylenchemie erörtert. Es ist anzunehmen, dass die Reaktion, die als eine der wenigen Reaktionen ein Metall in zwei Oxidationsstufen erfordert ein, enormes chemisches Potential hat.

6 Experimenteller Teil

6.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Für die Synthesen wurden Lösungsmittel in technischer Qualität verwendet, die bei Bedarf entsprechend gängigen in der Literatur beschriebenen Methoden absolutiert wurden. Alle verwendeten Chemikalien wurden über die Firmen Merck/VWR, Fluka, Acros, BASF, Sigma, Riedel-de-Häen oder Aldrich bezogen.

Soweit nötig wurde unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss gearbeitet. Versuche wurden dabei in *Schlenktechnik* an einer Feinvakuumanlage durchgeführt. Der Arbeitsdruck der verwendeten zweistufigen Drehschieberpumpe RZ-2 der Firma Vaccubrand betrug hierbei höchstens 1×10^{-3} mbar. Die Glasgeräte wurden im Feinvakuum mit einem Heißluftgebläse bei 650 °C ausgeheizt und anschließend mit Inertgas befüllt. Als Inertgase wurden Stickstoff der Reinheit 5.0 oder Argon der Reinheit 4.8 verwendet. Lösungsmittel wurden unter reduziertem Druck an einem Rotationsverdampfer der Firma Heidolph oder Büchi im Membranpumpen-Vakuum bei min. 1 mbar entfernt. Die Einwaage der verwendeten Substanzen erfolgte an einer Analysewaage PG503 der Firma Mettler Toledo mit einer Genauigkeit von ± 0.1 mg. Proben für quantitative UV/Vis-Spektren wurden an einer Ultramikrowaage der Firma Satorius mit einer Genauigkeit von ± 0.01 µg eingewogen.

Die dargestellten Produkte wurden mit den folgenden Methoden gereinigt:

Dünnschichtchromatographie:

Die Dünnschichtchromatogramme wurden auf DC-Aluminiumfolien (Kieselgel 60 F₂₅₄) der Firma Merk und auf DC-Aluminiumfolien (Alugramm® Alox N/ UV₂₅₄) der Firma Macherey & Nagel angefertigt.

Säulenchromatographie:

Für die präparative Trennung der synthetisierten Verbindungen wurden Glassäulen verschiedener Größe eingesetzt. Eine Glasfritte (D2 bis D4) vor dem Auslass der Säule diente zum Filtrieren des Eulats und zum Zurückhalten der Säulenfüllung. Als stationäre Phase wurde Geduran *Kieselgel 60* der Firma Merck mit einer Korngröße von 0.063-0.200 μm oder neutrales bzw. basisches Aluminiumoxid der Firma Machery & Nagel verwendet. Bei flüssigen Produkten erfolgte die Reinigung mittels fraktionierender Destillation im Feinvakuum.

6.2 Analytik

Für die analytischen Bestimmungen wurden folgende Methoden und Geräte verwendet:

Schmelzpunktbestimmung:

Stuart SMP 10 (Messbereich bis 250 °C)

Büchi 535 Melting Point (Messbereich bis 250 °C)

NMR-Spektroskopie:

200 MHz: *Varian Mercury 200*

300 MHz: *Varian Vnmrs 300*

400 MHz: *Varian Inova 400, Varian Vnmrs 400*

600 MHz: *Varian Vnmrs 600*

IR-Spektroskopie:

Perkin Elmer Spectrum BX FT-IR System unter Verwendung einer ATR-Einheit. Die Probe ist dabei direkt auf die Probenzelle aufgetragen. Die Absorptionsmaxima werden bei allen Proben in der Einheit cm^{-1} angegeben und erstrecken sich über einen Bereich von 400 bis 4000 cm^{-1} . Für die qualitative Charakterisierung der Absorptionsbanden werden folgende Abkürzungen verwendet: sehr stark (vs), stark (s), mittel (m) und schwach (w).

Optische Spektroskopie:

Messungen wurden in *Hellma* Präzisionsküvetten aus Quarzglas mit einer Schichtdicke von 10 mm durchgeführt. Als Lösungsmittel wurden Uvasol-Lösungsmittel der Firma Merck verwendet.

UV/Vis-Spektroskopie:

Varian Cary 5000: Messungen von 200-3200 nm, Integrationszeit 0.100 s, Datenintervall 0.200 nm, Abtaste 120 nm min⁻¹, Spektrale Bandbreite 0.200 nm. Temperierung der Proben erfolgt über ein *Varian Cary PCB 150 water peltier system*.
Bruins Instruments Omega 20: Messungen von 350-750 nm, Spaltbreite bei Messungen im UV-Bereich 0.350 mm, Spaltbreite bei Messungen im Vis-Bereich 0.200 mm, Datenintervall 0.200 nm

Fluoreszenzspektroskopie:

Varian Cary Eclipse, Detektor Hamamatsu R3896, Anregungsspalt 5.0 nm, Detektionsspalt 5.0 nm, Datenpunktabstand 0.20 nm, Integrationszeit 0.10 s, Detektorspannung variierend, meist 590 mV, Abtaste 120 nm min⁻¹, Temperierung erfolgt im thermostatisierbaren 4-fach Küvettenhalter.

Fluoreszenzquantenausbeuten:

Die Messung erfolgte nach der Betriebsanweisung zur Messung von Fluoreszenzquantenausbeuten.

Massenspektrometrie:

EI-, CI- und FIB-Messungen:

Messungen wurden an einem *Finnigan MAT 95* durchgeführt. Die Auflösung war bei Niederauflösung auf etwa 1000 und bei Hochauflösung auf etwa 5000 eingestellt. Je nach Methode wurden Massenbereiche von 40 bis 3040 u aufgenommen. Elektronenstoß Ionisation (EI) und Chemische Ionisation (CI) wurde bei einer Quelltemperatur von 250 C und einer Elektronenenergie von 70 eV durchgeführt. Für EI Spektrenvergleiche diente die *NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library 02*. Für CI wird Isobutan als Reaktantgas bei einem Quellaußendruck von 2×10^{-4} bar verwendet. Direktverdampfungs-Proben (DEP/EI, DEP/CI) wurden auf einem Platinfaden von 20 bis 1600 C mit einer Rate von 120 Grad/min geheizt,

Direktinsertions-Proben (DIP/EI, DIP/CI) in einem Aluminiumtiegel von 20 bis 400°C mit einer Rate von 60 Grad/min geheizt.

Fast Ion Bombardement-Proben (FIB) werden durch Beschuss mit 20 kV schnellen Cäsium-Ionen einer 2-Nitrobenzylalkohol (NBA) oder Glycerin (G) Matrix auf einem Kupfer-Target ionisiert. Atmosphärendruck Chemische Ionisation (APCI) wird an einem *Thermo Finnigan LTQ FT* durchgeführt. Die Auflösung ist auf 100 000 bei m/z 400 eingestellt. Je nach Methode werden Massenbereiche 100 bis 2000 u aufgenommen. Der Entladungsstrom beträgt 5 μ A, die Verdampfungstemperatur 400°C, die Heizkapillarentemperatur 300°C.

ESI-Messungen:

Messungen wurden an einem *Thermo Finnigan LTQ FT* durchgeführt. Die Auflösung war auf 100.000 bei m/z 400 eingestellt. Je nach Methode wurden Massenbereiche von 50 bis 2000 u aufgenommen.

Elektrospray Ionisation (ESI) Messungen wurden an einer *IonMax* Ionenquelle mit ESI-Kopf durchgeführt. Die Spraykapillarenspannung betrug 3 kV, die Heizkapillarentemperatur 200°C und der Stickstoff Schießgasdruck 30 arb.

MALDI-Messungen:

Die Messungen wurden an einem *Bruker Daltonics Autoflex II* vorgenommen. Als Matrix wurde dabei eine Lösung aus Anthracen in Chloroform verwendet.

Elementaranalytik

Die molekulare Zusammensetzung von zu charakterisierenden Verbindungen erfolgt im Mikroanalytischen Labor an einem *vario EL cube* der Firma Elementar.

Analytik bei sich wiederholenden Versuchen

Sofern keine Analytik angegeben wurde so wurde das Produkt mittels einer MALDI-Messung identifiziert. Aufgrund der zahlreichen Erfahrungswerte ist die Identifikation mittels MALDI-Spektrometrie bei manchen Verbindungen ausreichend.

6.3 Auszug aus den verwendete Chemikalien

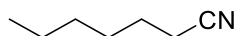
Chemikalie	Hersteller	Reinheit
1-Bromhexan	Acros	99+%
1,8-Diazabicycloundec-7-en	Acros	98%
3,4:9,10-Perylentetracarbonsaure- 3,4:9,10-bisanhydrid	Ciba-Geigy	90%
3-Picolin	Acros	99%
Aluminiumchlorid	Merck	>98
Benzylalkohol	Chemikalienausgabe CUP	/
Brom	Acros	99.90%
Casiumcarbonat	Fluka	98+%
Deuteriumoxid	Euriso-top	99.90%
Dimethylsulfoxid	Riedel-de Haën	98%
Diphenylphosphorylazid	Sigma-Aldrich	97%
Eisenpulver	Chemikalienausgabe CUP	/
Eisennitrat	Chemikalienausgabe CUP	/
Eisen(III)chlorid	Grussing	98%
Eisensulfit (FeS)	Chemikalienausgabe CUP	-
Hydroxylamin Hydrochlorid	Acros	97%
Imidazol	BASF	/
Iodwasserstoffsäure	Sigma-Aldrich	57%

Kaliumhydroxid	Merck	85%
Kaliumiodid	Chemikalienausgabe CUP	/
Kalium- <i>tert</i> -butylat	Sigma-Aldrich	99%
Kohlenstoffdisulfid	Acros	99.90%
konz. Schwefelsäure	Chemikalienausgabe CUP	96%
Kupfer (10 µm, sphärisch)	Sigma-Aldrich	99%
Kupfer (45 µm)	Acros	99%
Kupfer (106 µm)	Acros	99%
Kupfer	Acros	99.9998%
Kupferdraht (Elektrischer Leiter)	Elektrofachhandel	-
Kupferstücke	Fisher Scientific	-
Kupfer(I)acetat	Acros	90%
Kupfer(I)chlorid	Chemikalienausgabe CUP	/
Kupfer(I)iodid	Acros	98%
Magnesium	Grussing	98%
Morpholin	Acros	99+%
<i>N,N</i> -Dimethylanilin	Acros	99+%
<i>N,N'</i> -Dimethylethylendiamin	Acros	85%
Natriumazid	Acros	99+%
Natriumcyanid	Acros	99%
Natriummethanolat	Merck	zur Synthese
Natriumnitrit	Merck	reinst

<i>para</i> -Toluolsulfonsäure	Sigma-Aldrich	reagent grade
Perylen	Sigma-Aldrich	99.50%
Polyphosphorsäure	Sigma-Aldrich	reagent grade
Rauchende Salpetersäure	Acros	90+%
Red-Al®	Acros	70% in Toluol
Silbernitrat	Chemikalienausgabe CUP	-
<i>tert</i> -Butylalkohol	Grüssing	99%
Thionylchlorid	Acros	99.5+%
Triethylamin	Applichem	pure
Trifluoressigsäure	Acros	99%
Zinkpulver	Chemikalienausgabe CUP	/
Zink(II)acetat	Sigma-Aldrich	99.90%
Zink(II)chlorid	Chemikalienausgabe CUP	/
Zinn(II)chlorid Dihydrat	Janssen	97%

6.4 Vorstufen

6.4.1-Heptannitril^[16]

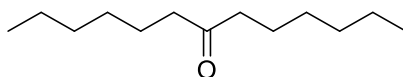


1-Bromhexan 100 g (0.61 mol, 1.0 eq) und 32.8 g (0.67 mol, 1.1 eq) Natriumcyanid wurden in 500 mL Dimethylsulfoxid gelöst und auf 125 °C erhitzt. Die Temperatur wurde vier Stunden gehalten und nachfolgend auf 500 mL Wasser gegossen. Es wurde viermal mit je 200 mL Chloroform extrahiert und die vereinigten organischen-Phasen mit 250 mL 6 M Salzsäure und nachfolgend 200 mL Wasser gewaschen. Nach anschließender Trocknung mit MgSO_4 wurde das Lösungsmittel in vacuo entfernt und das Rohprodukt destillativ im Grobvakuum aufgereinigt. Das Produkt wurde bei 72 °C und 40 mbar Druck erhalten.

Ausbeute: 57.5 g (86%) farblose Flüssigkeit.

Das Produkt wurde anschließend direkt zu Trideca-7-on umgesetzt.

6.4.2 Trideca-7-on^[16]

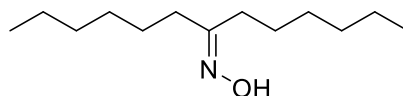


In einem ausgeheizten und mit Stickstoff gefluteten Dreihalskolben wurde 15 g (0.63 mol, 1.2 eq) Magnesium vorgelegt und in 35 mL Diethylether suspendiert. Über einen Tropftrichter wurde 102 g (0.62 mol, 1.2 eq) 1-Bromhexan, gelöst in 85 mL Diethylether über 1.5 h zugetropft. Nachfolgend wurde die Reaktionsmischung 1.5 h refluxiert. Im Verlauf von 45 Minuten wurden 57.4 g (0.517 mol, 1.0 eq) 1-Heptannitril zur Reaktionsmischung getropft und nachfolgend die Temperatur vier Stunden auf 60 °C erhöht. Die Reaktionsmischung wurde abgekühlt und auf 300 mL NH_4Cl -Lösung gegossen. Es wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, die Reaktionsmischung mit Diethylether extrahiert, die Etherphase mit NaHSO_3 -Lösung, NaHCO_3 -Lösung und Wasser gewaschen und das Lösungsmittel in vacuo entfernt. Das Produkt wurde destillativ im Feinvakuum bei 10 mbar und 78 °C erhalten.

Ausbeute: 52.9 g (52%) farblose Nadeln.

Das Produkt wurde anschließend direkt zu Tridecan-7-ketoxim umgesetzt.

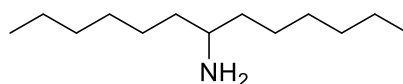
6.4.3 Tridecan-7-ketoxim^[16]



53.0 g (0.267 mol, 1.0 eq) Tridecan-7-on wurde in 300 mL Methanol gelöst und 28.1 g (0.407 mol, 1.5 eq) $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ wurde zugegeben. Es wurden 78.5 mL 3-Picolin über 1.5 h zugegeben und die Reaktion 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel in vacuo entfernt und die Reaktionsmischung dreifach mit einem Gemisch aus Diethylether und Wasser (1:1) ausgeschüttelt. Die vereinigten Ether-Phasen wurden je einmal mit 2 M HCl, NaCl-Lösung, NaHCO_3 -Lösung und Wasser gewaschen. Es wurde über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel in vacuo entfernt.

Ausbeute: 55.3 g (97%) farblose Nadeln.

Das Produkt wurde anschließend direkt zu 1-Hexylheptylamin umgesetzt.

6.4.4-Hexylheptylamin^[16]

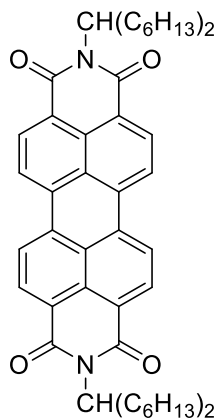
In einem ausgeheizten und mit Stickstoff gefluteten Dreihalskolben wurden 250 mL (0.922 mol, 3.5 eq) Red-Al® in Toluol vorgelegt und 55.3 g (0.259 mol, 1.0 eq) Tridecan-7-ketoxim über einen Tropftrichter zugegeben. Die Reaktion wurde für vier Stunden bei 140 °C gehalten, abgekühlt und auf Eiswasser gegossen. Die Reaktionsmischung wurde mit KOH-Plättchen auf $pH = 12$ eingestellt und mit Diethylether extrahiert. Die organische Phase wurde über $MgSO_4$ getrocknet, das Lösungsmittel in vacuo entfernt und im Feinvakuum bei 87 °C und 0.27 mbar Druck destilliert.

Ausbeute: 47.8 g (93%) farblose Flüssigkeit.

¹H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 25 °C, TMS): $\delta = 0.80$ (t, $^3J(H,H) = 8.0$ Hz, 6 H, 2 x CH_3), 1.12 – 1.31 (m, 16 h, 8 x CH_2), 1.81 – 1.86 (m, 2 H, β - CH_2), 2.20 – 2.27 (m, 2 H, β - CH_2) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, $CDCl_3$, 25 °C, TMS): $\delta = 14.0, 22.6, 26.2, 29.5, 31.9, 38.2, 51.2$ ppm.

6.4.5 2,9-Bis-(1-hexylheptyl)anthra[2,1-,9-*def*;6,5,10*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (73)

**73**

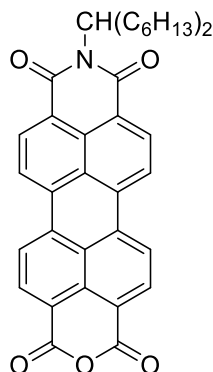
Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisanhydrid (10 g, 25 mmol) und 1-Hexylheptylamin (12 g, 59 mmol) wurden in Imidazol (30g, 441 mmol) auf 140°C erhitzt und 3 h gerührt. Der noch warmen Reaktionslösung wurde Ethanol zugefügt und anschließend durch die Zugabe von 2 M Salzsäure abgebrochen und der Farbstoff ausgefällt. Der Niederschlag wurde über eine D4-Glasfritte abfiltriert, mit Wasser gewaschen und anschließend im Trockenschrank bei 110°C über Nacht getrocknet. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch über Kieselgel (Korngröße 40-63 µm) mit Chloroform als Laufmittel. Das Produkt wurde als stark fluoreszierende dritte Bande eluiert.

Ausbeute: 14 g, (73%) roter Feststoff.

R_f (Kieselgel, Chloroform): 0.75.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 27°C, TMS): δ = 0.83 (t, ³J(H,H) = 8.0 Hz, 12 H, 4 × CH₃), 1.17–1.38 (m, 32 H, 16 × CH₂), 1.82–1.90 (m, 4 H, 2 × β-CH₂), 2.19–2.27 (m, 4 H, 2 × β-CH₂), 5.14–5.21 (m, 2 H, 2 × NCH), 8.62–8.74 ppm (m, 8 H, 8 × CH_{arom.}) ppm.

6.4.6 9-(1-Hexylheptyl)-2-benzopyrano[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-def]isochinolin-1,3,8,10-tetraon (7)



2,9-Bis-(1-hexylheptyl)anthra[2,1-,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (9.00 g, 11.9 mmol) wurde in 135 mL *tert*-Butylalkohol aufgeschlämmt und auf 100°C erhitzt, bis eine homogene Lösung entstand. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend mit fein gemörsertem 85 proz. Kaliumhydroxid (3.90 g, 59.4 mmol) versetzt und exakt 12 min bei 100°C gerührt. Im Anschluss wurde die Reaktion, mit 180 mL einer 1:1 Mischung aus Eisessig und 2 M Salzsäure abgebrochen und das Produkt ausgefllt. Der entstandene Niederschlag wurde über eine D4-Glasfritte abfiltriert, mit 2 M Salzsäure und Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 110°C über Nacht getrocknet. Die Reinigung des Produkts erfolgte säulenchromatographisch über Kieselgel (Korngroe 40-63 µm) mit Chloroform und anschließend Chloroform/Eisessig 10:1. Das Produkt wird als dritte, stark fluoreszierende Bande eluiert.

Ausbeute: 5.44 g (80%, **7**) als roter Feststoff.

Schmelzpunkt: > 250°C.

R_f (Kieselgel, Chloroform): 0.28.

IR (ATR): = 2922.9 (vs), 2854.1 (s), 1766.7 (vs), 1722.8 (s), 1698.8 (vs), 1656.0 (vs), 1591.8 (vs), 1505.6 (w), 1455.5 (w), 1404.3 (m), 1353.7 (m), 1312.6 (vs), 1265.4 (m), 1246.1 (s), 1199.4 (m), 1176.3 (w), 1139.4 (m), 1122.4 (m), 1010.3 (br.), 853.6 (w), 807.9 (m), 775.9 (w), 735.6 (m), 634.5 (w) cm⁻¹.

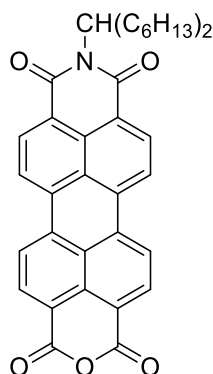
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27°C, TMS): δ = 0.80 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 6.6 Hz, 6 H, 2 \times CH_3), 1.17–1.38 (m, 16 H, 8 \times CH_2), 1.82–1.90 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.19–2.27 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 5.14–5.21 (m, 1 H, NCH), 8.62–8.74 ppm (m, 8 H, 8 \times $\text{CH}_{\text{arom.}}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 27°C, TMS): δ = 14.0, 22.6, 26.9, 29.2, 31.7, 32.3, 54.9, 76.8, 77.2, 119.0, 123.2, 123.9, 126.6, 126.6, 129.5, 131.9, 133.6, 136.4, 160.0 ppm.

MS (DEP/EI): m/z (%) = 573 (37) [M^+], 391 (100), 374 (8), 347 (10), 319 (7).

6.5 Decarbonylierung und Decarboxylierung

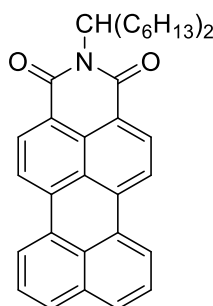
6.5.1 Modellverbindung MIMA (7):



Modellverbindung MIMA (7):

Wegen der umfangreichen experimentellen Basis und der beschriebenen erfolgreichen Synthese von MIM (6) wurde MIMA (7) als Modellverbindung für die Untersuchung an der Decarbonylierungs/ Decarboxylierungsreaktion gewählt. Von anderen Verbindungen wie zum Beispiel dem Naphthalinanhydrid liegen wenige Informationen vor.

6.5.2 *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid nach Süßmeier^[5] (6)



Methode nach Süßmeier^[5]

Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (N_2 - Schutzgas) wurde Cu-Pulver, frisch - Korngröße max. $\sim 106 \mu\text{m}$, (63 mg, 1.0 mmol) in 10 mL 3-Picolin suspendiert. Nach 3 h Rühren bei 85°C wurde *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid-9,10-

dicarbonsäurebisanhydrid (98 mg, 1.7 mmol) hinzugefügt und 16 h bei 155°C erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde auf 500 mL 2 M Salzsäure gegossen. Der ausgefallene Feststoff wurde abgenutscht, über Nacht getrocknet und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (Korngröße 40-63 µm) mit CHCl₃ als Laufmittel aufgereinigt.

Es konnten keine signifikante Menge Produkt isoliert werden. Das Edukt (7) konnte fast vollständig (~95mg) zurückgewonnen werden.

MS (MALDI, Anthracen):

Berechnet: $m/z = \sim 503$ (MIM)

Gefunden: $m/z = \sim 573$ (MIMA)

6.5.3 Reaktion von (7) mit gezielten Zusätzen (Fe, FeCl₃, FeS, Zn, ZnCl₂, AgNO₃, FeS₂, FeSO₄·7H₂O, Pd(OAc)₂)

Generelles Vorgehen:

Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (N₂ - Schutzgas) wurde Cu-Pulver in 10 mL 3-Picolin suspendiert. Entweder gleich oder nach 3 h Rühren bei ~85°C wurde *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid-9,10-dicarbonsäurebisanhydrid (MIMA) hinzugefügt und 24 h bei 145 bis 155°C erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde auf 300 mL 2 M Salzsäure gegossen. Der ausgefallene Feststoff wurde abgenutscht, über Nacht getrocknet und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (Korngröße 40-63 µm) mit CHCl₃ als Laufmittel aufgereinigt.

Die Analyse erfolgte durch *Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization* (MALDI).

Reinheit (Ausbeute)

Manche Reaktionen resultierten in diversen Nebenprodukten. Es handelte sich dabei um Produkte, die weder isoliert noch analysiert wurden. Es wurde auf eine komplizierte Aufreinigung dieser nicht erwünschten Produkte verzichtet.

Zugabe von Eisen

Zugabe bei Reaktionsbeginn

Die Reaktion wurde mit 50 mg (0.85 mmol) MIMA und 32 mg (0.50 mmol) Kupferpulver in 10 mL 3-Picolin bei 155 °C durchgeführt. Der Reaktionmischung wurde 100 mg Eisenpulver zugefügt.

Nach Beendigung der Reaktion konnte keine signifikante Menge des gewünschten Produktes **6** isoliert werden.

MS (MALDI, Anthracen):

Berechnet (MIM): $m/z = \sim 503$

Gefunden (MIMA): $m/z = \sim 573$

Zugabe nach 3 h

Die Reaktion wurde mit 50 mg (0.85 mmol) MIMA und 32 mg (0.50 mmol) Kupferpulver in 10 mL 3-Picolin bei 155 °C durchgeführt. Der Reaktionsmischung wurde nach 3 h bei ~150 °C 100 mg Eisen zugefügt.

Nach Beendigung der Reaktion konnte keine signifikante Menge des gewünschten Produktes **6** isoliert werden.

MS (MALDI, Anthracen):

Berechnet (MIM): $m/z = \sim 503$

Gefunden (MIMA) $m/z = \sim 573$

Zugabe von Eisenchlorid

Zugabe bei Reaktionsbeginn

Die Reaktion wurde mit 50 mg (0.85 mmol) MIMA und 32 mg (0.50 mmol) Kupferpulver in 10 mL 3-Picolin bei 155 °C durchgeführt. Der Reaktionsmischung wurde 100 mg FeCl₃ zugefügt.

Nach Beendigung der Reaktion konnte keine signifikante Menge des gewünschten Produktes **6** isoliert werden.

MS (MALDI, Anthracen):

Berechnet (MIM): $m/z = \sim 503$

Gefunden (MIMA): $m/z = \sim 573$

Zugabe nach 3 h

Die Reaktion wurde mit 50 mg (0.85 mmol) MIMA und 32 mg (0.50 mmol) Kupferpulver in 10 mL 3-Picolin bei 155 °C durchgeführt. Der Reaktionsmischung wurde nach 3 h bei ~150 °C 100 mg FeCl₃ zugefügt.

Nach Beendigung der Reaktion konnte keine Signifikante Menge des gewünschten Produktes **6** isoliert werden.

MS (MALDI, Anthracen):

Berechnet (MIM): $m/z = \sim 503$

Gefunden (MIMA): $m/z = \sim 573$

Zugabe von Eisen(II)sulfid***Zugabe vor Reaktionsbeginn***

Die Reaktion wurde mit 50 mg (0.85 mmol) MIMA und 32 mg (0.50 mmol) Kupferpulver in 10 mL 3-Picolin bei 155 °C durchgeführt. Der Reaktionsmischung wurde 100 mg FeS zugefügt.

Nach Beendigung der Reaktion konnte keine signifikante Menge des gewünschten Produktes **6** isoliert werden.

MS (MALDI, Anthracen):

Berechnet (MIM): $m/z = \sim 503$

Gefunden (MIMA): $m/z = \sim 573$

Zugabe nach 3 h

Die Reaktion wurde mit 50 mg (0.85 mmol) MIMA und 32 mg (0.50 mmol) Kupferpulver in 10 mL 3-Picolin bei 155 °C durchgeführt. Der Reaktionsmischung wurde nach 3 h bei ~150 °C 100 mg FeS zugefügt.

Nach Beendigung der Reaktion konnte keine Signifikante Menge des gewünschten Produktes **6** isoliert werden.

MS (MALDI, Anthracen):

Berechnet (MIM): $m/z = \sim 503$

Gefunden (MIMA): $m/z = \sim 573$

Zugabe von Pyrit

Zugabe vor Reaktionsbeginn

Die Reaktion wurde mit 50 mg (0.85 mmol) MIMA und 32 mg (0.50 mmol) Kupferpulver in 10 mL 3-Picolin bei 155 °C durchgeführt. Der Reaktionsmischung wurde 100 mg FeS₂ zugefügt.

Nach Beendigung der Reaktion konnte keine signifikante Menge des gewünschten Produktes **6** isoliert werden.

MS (MALDI, Anthracen):

Berechnet (MIM): $m/z = \sim 503$

Gefunden (MIMA): $m/z = \sim 573$

Zugabe nach 3 h

Die Reaktion wurde mit 50 mg (0.85 mmol) MIMA und 32 mg (0.50 mmol) Kupferpulver in 10 mL 3-Picolin bei 155 °C durchgeführt. Der Reaktionsmischung wurde nach 3 h bei ~150 °C 100 mg FeS₂ zugefügt.

Nach Beendigung der Reaktion konnte keine signifikante Menge des gewünschten Produktes **6** isoliert werden.

MS (MALDI, Anthracen):

Berechnet (MIM): $m/z = \sim 503$

Gefunden (MIMA): $m/z = \sim 573$

Zugabe von Eisensulfat

Zugabe vor Reaktionsbeginn

Die Reaktion wurde mit 50 mg (0.85 mmol) MIMA und 32 mg (0.50 mmol) Kupferpulver in 10 mL 3-Picolin bei 155 °C durchgeführt. Der Reaktionmischung wurde 100 mg $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ zugefügt.

Nach Beendigung der Reaktion konnte keine signifikante Menge des gewünschten Produktes **6** isoliert werden.

MS (MALDI, Anthracen):

Berechnet (MIM) : $m/z = \sim 503$

Gefunden (MIMA) : $m/z = \sim 573$

Zugabe nach 3 h

Die Reaktion wurde mit 50 mg (0.85 mmol) MIMA und 32 mg (0.50 mmol) Kupferpulver in 10 mL 3-Picolin bei 155 °C durchgeführt. Der Reaktionsmischung wurde nach 3 h bei ~ 150 °C 100 mg $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ zugefügt.

Nach Beendigung der Reaktion konnte keine signifikante Menge des gewünschten Produktes **6** isoliert werden.

MS (MALDI, Anthracen):

Berechnet (MIM): $m/z = \sim 503$

Gefunden (MIMA): $m/z = \sim 573$

Zugabe von Zn

Zugabe vor Reaktionsbeginn

Die Reaktion wurde mit 50 mg (0.85 mmol) MIMA und 32 mg (0.50 mmol) Kupferpulver in 10 mL 3-Picolin bei 155 °C durchgeführt. Der Reaktionsmischung wurde 100 mg Zinkpulver zugefügt.

Nach Beendigung der Reaktion konnte keine signifikante Menge des gewünschten Produktes **6** isoliert werden.

MS (MALDI, Anthracen):

Berechnet (MIM): $m/z = \sim 503$

Gefunden (MIMA): $m/z = \sim 573$

Zugabe nach 3 h

Die Reaktion wurde mit 50 mg (0.85 mmol) MIMA und 32 mg (0.50 mmol) Kupferpulver in 10 mL 3-Picolin bei 155 °C durchgeführt. Der Reaktionsmischung wurde nach 3 h bei ~150 °C 100 mg Zinkpulver zugefügt.

Nach Beendigung der Reaktion konnte keine signifikante Menge des gewünschten Produktes **6** isoliert werden.

MS (MALDI, Anthracen):

Berechnet (MIM): $m/z = \sim 503$

Gefunden (MIMA): $m/z = \sim 573$

Zugabe von Zink(II)chlorid***Zugabe vor Reaktionsbeginn***

Die Reaktion wurde mit 50 mg (0.85 mmol) MIMA und 32 mg (0.50 mmol) Kupferpulver in 10 mL 3-Picolin bei 155 °C durchgeführt. Der Reaktionsmischung wurde 100 mg ZnCl₂ zugefügt.

Nach Beendigung der Reaktion konnte keine signifikante Menge des gewünschten Produktes **6** isoliert werden.

MS (MALDI, Anthracen):

Berechnet (MIM): $m/z = \sim 503$

Gefunden (MIMA): $m/z = \sim 573$

Zugabe nach 3 h

Die Reaktion wurde mit 50 mg (0.85 mmol) MIMA und 32 mg (0.50 mmol) Kupferpulver in 10 mL 3-Picolin bei 155 °C durchgeführt. Der Reaktionsmischung wurde nach 3 h bei ~150 °C 100 mg ZnCl₂ zugefügt.

Nach Beendigung der Reaktion konnte keine signifikante Menge des gewünschten Produktes **6** isoliert werden.

MS (MALDI, Anthracen):

Berechnet (MIM): $m/z = \sim 503$

Gefunden (MIMA): $m/z = \sim 573$

Zugabe von Silbernitrat

Die Reaktion wurde mit 50 mg (0.85 mmol) MIMA und 32 mg (0.50 mmol) Kupferpulver in 10 mL 3-Picolin bei 155 °C durchgeführt. Der Reaktion wurden 100 mg AgNO₃ zugefügt.

Nach Beendigung der Reaktion konnte keine signifikante Menge des gewünschten Produktes **(6)** isoliert werden.

MS (MALDI, Anthracen):

Berechnet (MIM): $m/z = \sim 503$

Gefunden (MIMA): $m/z = \sim 573$

Zugabe von Pd(OAc)₂

Die Reaktion wurde mit 50 mg (0.85 mmol) MIMA und 32 mg (0.50 mmol) Kupferpulver in 10 mL 3-Picolin bei 155 °C durchgeführt. Der Reaktion wurden 10 mg Pd(OAc)₂ zugefügt.

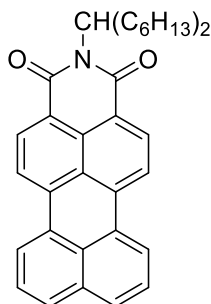
Nach Beendigung der Reaktion konnte keine signifikante Menge des gewünschten Produktes **6** isoliert werden.

MS (MALDI, Anthracen):

Berechnet (MIM): $m/z = \sim 503$

Gefunden (MIMA): $m/z = \sim 573$

6.5.4 Reaktion mit unterschiedlichen Kupfer(0)-Korngrößen und Reinheitsgraden



Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (N_2 - Schutzgas) wurde Cu-Pulver, frisch – unterschiedliche Korngrößen, (63 mg, 1.0 mmol) siehe Tabelle 21 in 5 mL 3-Picolin suspendiert. Nach 3 h Rühren bei 85°C wurde *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid-9,10-dicarbonsäurebisanhydrid MIMA (98 mg, 1.7 mmol) hinzugefügt und 16 h bei 155°C erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde auf 500 mL 2 M Salzsäure gegossen. Der ausgefallene Feststoff wurde abgenutscht, über Nacht getrocknet und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (Korngröße 40-63 μm) mit CHCl_3 als Laufmittel aufgereinigt.

Es konnten keine signifikante Menge Produkt **6** isoliert werden. Das Edukt **7** konnte fast vollständig (~95 mg) zurückgewonnen werden.

Es wurden folgenden Kupfersorten verwendet:

Tabelle 23: Unterschiedlichen Korngrößen und Reinheitsgrade des verwendeten Kupfers.

Hersteller	Korngröße	Reinheit
Acros	~ 45 μm	99%
Acros	~ 106 μm	99%
Acros	-	99.9998%

MS (MALDI, Anthracen):

Berechnet (MIM): $m/z = \sim 503$

Gefunden (MIMA): $m/z = \sim 573$

6.5.5 Reaktion bei unterschiedlichen Temperaturen

Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (N_2 - Schutzgas) wurde Cu-Pulver, frisch – Reinheit 99%, max. 106 μm (63 mg, 1.0 mmol) in 5 mL 3-Picolin suspendiert. Nach 3 h Rühren bei 85°C wurde *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid-9,10-dicarbonsäurebisanhydrid MIMA (98 mg, 1.7 mmol) hinzugefügt und 24 h bei unterschiedlichen Temperaturen und mit unterschiedlichen Additiven, siehe Tabelle 24, erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde auf 500 mL 2 M Salzsäure gegossen. Der ausgefallene Feststoff wurde abgutscht, über Nacht getrocknet und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (Korngröße 40-63 μm) mit $CHCl_3$ als Laufmittel aufgereinigt.

Es konnten keine signifikante Menge Produkt **6** isoliert werden.

Tabelle 24: Zusätze und unterschiedliche Temperaturen der Reaktion.

Zusatz	Temperaturen [°C]
Ohne	143, 165, 180
Cu-Pulver	143, 165, 180
Fe-Pulver	143, 165, 180
$FeCl_3 \cdot 7H_2O$	143, 165, 180
FeS	143, 165, 180
Zn-Pulver	143, 165, 180
$ZnCl_2$	143, 165, 180
$AgNO_3$	143, 165, 180
FeS_2	143, 165, 180
$FeSO_4$	143, 165, 180

Es konnten diverse Nebenreaktionen bei unterschiedlichen Temperaturen und Additiven festgestellt werden. Das gewünschte Produkt **6** konnte bei keinem Versuch in signifikanten Mengen erhalten werden. Die Analyse der Nebenprodukte gelang wegen der geringen Menge und der schlechten Trennbarkeit nicht.

MS (MALDI, Anthracen):

Berechnet (MIM): $m/z = \sim 503$

Gefunden (MIMA): $m/z = \sim 573$

6.5.6 Unterschiedliche Präparationszeiten

Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (N_2 - Schutzgas) wurde Cu-Pulver, frisch – Reinheit 99%, max. 106 μm (63 mg, 1.0 mmol) in 5 mL 3-Picolin suspendiert. Nach unterschiedlicher Präparationszeit und Temperaturen der Suspension, siehe Tabelle 25, wurde *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid-9,10-dicarbonsäurebisanhydrid MIMA (98 mg, 1.7 mmol) hinzugefügt und 24 h bei 145 °C erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde auf 500 mL 2 M Salzsäure gegossen. Der ausgefallene Feststoff wurde abgenutscht, über Nacht getrocknet und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (Korngröße 40-63 μm) mit $CHCl_3$ als Laufmittel aufgereinigt.

Tabelle 25: Unterschiedliche Präparationszeiten und Temperaturen.

Präparationstemperatur[°C]	Präparationszeit [Min.]
90	90
90	120
90	240
90	720
120	90
120	120
120	240
120	720
143	120

Es konnten keine signifikante Menge Produkt **6** isoliert werden. Das Edukt **7** konnte bei allen Versuchen fast vollständig (~95 mg) zurückgewonnen werden.

MS (MALDI, Anthracen):

Berechnet (MIM): $m/z = \sim 503$

Gefunden (MIMA): $m/z = \sim 573$

6.5.5 Variation des Lösemittels und der Lösemittelmenge

Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (N_2 - Schutzgas) wurde Cu-Pulver, frisch – Reinheit 99%, max. 106 μm (63 mg, 1.0 mmol) in verschiedenen Lösemitteln und unterschiedlichen Lösemittelmengen, siehe Tabelle 26 und Tabelle 27, suspendiert. Nach 3 h bei 85 °C wurde *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid-9,10-dicarbonsäurebisanhydrid MIMA (98 mg, 1.7 mmol) hinzugefügt und 24 h bei 165 °C erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde auf 300 mL 2 M Salzsäure gegossen. Der ausgefallene Feststoff wurde abgenutscht, über Nacht getrocknet und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (Korngröße 40-63 μm) mit $CHCl_3$ als Laufmittel aufgereinigt.

Verwendete Lösemittel

Tabelle 26: Verwendete Lösemittel.

Lösemittel
3 – Picolin
Pyridin
DMF
Chinolin

Es konnten keine signifikante Menge Produkt **6** isoliert werden. Das Edukt **7** konnte fast vollständig (~95 mg) zurückgewonnen werden.

MS (MALDI, Anthracen):

Berechnet (MIM): $m/z = \sim 503$

Gefunden (MIMA): $m/z = \sim 573$

Variation der Lösemittelmenge 3-Picolin

Tabelle 27: Menge des verwendeten 3-Picolin.

Lösemittelmenge / Kupfermenge [mL/mg]	Reaktionszeit [h]	Temperatur [°C]	Produkt [%]
0.07	24	165	0
0.1	24	165	0
0.3	24	165	5 - 41
0.4	24	165	5 - 41

Es konnten Ausbeuten von bis zu 41% **(6)** erzielt werden. Es konnte keine Systematik im Reaktionsverlauf festgestellt werden. Eine Vorhersage der Ausbeute war nicht möglich und die Experimente damit schlecht reproduzierbar.

Es wurde vermutet, dass eventuell Verunreinigungen oder die Korrosion des Kupfers durch die hohen Lösemittelmengen für die Ausbeuten verantwortlich waren.

MS (MALDI, Anthracen):

Berechnet (MIM): $m/z = \sim 503$

Gefunden (MIMA): $m/z = \sim 573$

6.5.7 Reaktion mit Kupfersalzen

6.5.7.1 Reaktion von (7) mit Cu(II)chlorid

Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (N_2 - Schutzgas) wurde Cu-Pulver, frisch – Reinheit 99%, max. 106 μm (63 mg, 1.0 mmol) und $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ in 15 mL 3-Picolin suspendiert. Nach 3 h bei 85 °C wurde *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid-9,10-dicarbonsäurebisanhydrid MIMA (98 mg, 1.7 mmol) hinzugefügt und 24 h bei 155 °C erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde auf 300 mL 2 M Salzsäure gegossen. Der ausgefallene Feststoff wurde abgenutscht, über Nacht getrocknet und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (Korngröße 40-63 μm) mit $CHCl_3$ als Laufmittel aufgereinigt.

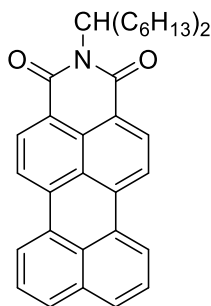
Es konnten keine signifikante Menge Produkt (6) isoliert werden. Das Edukt (7) konnte fast vollständig (~95 mg) zurückgewonnen werden.

MS (MALDI, Anthracen):

Berechnet (MIM): $m/z = \sim 503$

Gefunden (MIMA): $m/z = \sim 573$

6.5.7.2 Reaktion von MIMA (7) mit CuCl



Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (N_2 - Schutzgas) wurde Cu-Pulver, frisch – Reinheit 99%, max. 106 μm (63 mg, 1.0 mmol) in 15 mL 3-Picolin suspendiert. Nach 3 h bei 85 $^{\circ}C$ wurde *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid-9,10-dicarbonsäurebisanhydrid MIMA (98 mg, 1.7 mmol) und 100 mg CuCl hinzugefügt und 24 h bei 155 $^{\circ}C$ erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde auf 300 mL 2 M Salzsäure gegossen. Der ausgefallene Feststoff wurde abgenutscht, über Nacht getrocknet und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (Korngröße 40-63 μm) mit $CHCl_3$ als Laufmittel aufgereinigt.

Ausbeute: 83 mg (~95 %, **6**) als roter Feststoff.

Schmelzpunkt: 167 $^{\circ}C$.

R_f (Kieselgel/Chloroform): 0.85.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3319 (w), 3069 (w), 2954 (s), 2854 (s), 1769 (s), 1732 (m), 1697 (s), 1657 (s), 1592 (s), 1577 (m), 1538 (m), 1506 (w), 1455 (w), 1404 (m), 1352 (m), 1314 (s), 1266 (m), 1246 (m), 1200 (w), 1175 (w), 1140 (w), 1123 (m), 1014 (m), 852 (w), 807 (w), 750 (w), 735 (m) cm^{-1} .

1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$, 27 $^{\circ}C$, TMS): δ = 0.83 (t, $^3J(H,H)$ = 7.0 Hz, 6 H, 2 \times CH_3), 1.19-1.39 (m, 16 H, 8 \times CH_2), 1.84-1.91 (m, 2 H, β - CH_2), 2.22-2.30 (m, 2 H, β - CH_2), 5.16-5.24 (m, 1 H, NCH), 7.58 (t, $^3J(H,H)$ = 7.8 Hz, 2 H, 2 \times CH_{perylene}), 7.85 (d, $^3J(H,H)$ = 8.0 Hz, 2 H, 2 \times CH_{perylene}), 8.32 (d, $^3J(H,H)$ = 8.1 Hz, 2 H, 2 \times CH_{perylene}), 8.35 (d, $^3J(H,H)$ = 7.4 Hz, 2 H, CH_{perylene}), 8.50 ppm (br, 2H, CH_{perylene}) ppm.

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3 , 27°C, TMS): δ = 14.0, 22.6, 27.0, 29.3, 31.8, 32.4, 54.3, 119.8, 123.2, 126.7, 127.6, 128.9, 129.6, 130.5, 130.8, 131.6, 134.0, 136.5, 164.1, 165.0 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 483 (1.00), 506 nm (0.98).

Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{excit} =483 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 540 (1.00), 568 nm (0.52).

MS (DEP/EI): m/z (%) = 505 (2) [$M^+ + 2\text{H}$], 504 (9) [$M^+ + \text{H}$], 503 (23) [M^+], 487 (2), 486 (6), 333 (2), 323 (1), 322 (6), 321 (33), 320 (100), 304 (3), 303 (2), 277 (5), 275 (1), 251 (2), 250 (2).

HRMS (EI, $\text{C}_{35}\text{H}_{37}\text{O}_2\text{N}$): Ber.: m/z 503.2824

Gef.: m/z 503.2827 Δ = -0.0003

6.5.8 Reaktion von MIMA (7) ohne elementares Kupfer

Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (N_2 - Schutzgas) wurden CuCl (100 mg, 1,00 mmol) und *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid-9,10-dicarbonsäurebisanhydrid MIMA (50 mg, 0,09 mmol) 24 h bei 155 °C erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde auf 300 mL 2 M Salzsäure gegossen. Der ausgefallene Feststoff wurde abgenutscht, über Nacht getrocknet und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (Korngröße 40-63 μm) mit $CHCl_3$ als Laufmittel aufgereinigt.

Es konnten keine signifikante Menge Produkt **6** isoliert werden. Das Edukt **7** konnte fast vollständig zurückgewonnen werden.

MS (MALDI, Anthracen):

Berechnet (MIM): $m/z = \sim 503$

Gefunden (MIMA): $m/z = \sim 573$

6.5.9 Reaktion von MIMA (7) mit unterschiedlichen Kupfermengen und Kupfer(I) Konzentrationen

Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (N_2 - Schutzgas) wurde Cu-Pulver, Reinheit 99%, max. 106 μm in unterschiedlichen Mengen, siehe Tabelle 28, *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid-9,10-dicarbonsäurebisanhydrid MIMA (50 mg, 0,09 mmol) und CuCl in unterschiedlichen Mengen, siehe Tabelle 28, in 15 mL 3-Picolin suspendiert und das Reaktionsgemisch bei 155 °C 14 h unter Rückfluss gekocht. Die Reaktionsmischung wurde auf 300 mL 2 M Salzsäure gegossen. Der ausgefallene Feststoff wurde abgenutscht, über Nacht getrocknet und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel mit $CHCl_3$ als Laufmittel aufgereinigt.

Tabelle 28: Unterschiedliche Kupferkonzentrationen. Berechnet auf 50 mg, 0.09 mmol MIMA (7). Rot: Bestes Ergebnis.

Cu [Äquiv.]	Cu(I) [Äquiv.]	Verhältnis [Cu]/[Cu(I)]	Ausbeute [%]
< 1	> 10	< 0.06	< 30
1	1	1	< 30
1	2	0.5	< 60
1	3	0.3	< 80
1	4	0.25	> 98
0.5	4	0,125	< 85
1.5	4	0.375	> 98

Mit einem Verhältnis von Cu/Cu(I) von (1:4) bezogen auf die Menge des eingesetzten MIMA (7) konnte ein optimales Ergebnis erzielt werden.

MS (MALDI, Anthracen):

Berechnet (MIM): $m/z = \sim 503$

Gefunden (MIM): $m/z = \sim 503$

6.5.10 Reaktion von MIMA (7) bei unterschiedlichen Temperaturen und Reaktionszeiten

Generelle Durchführung

Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (N_2 - Schutzgas) wurde Cu-Pulver, frisch – Reinheit 99%, max. 106 μm (11 mg, 0.18 mmol), *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid-9,10-dicarbonsäurebisanhydrid MIMA (50 mg, 0.09 mmol) und CuCl (44 mg, 0.44 mmol) zusammengegeben bei unterschiedlichen Zeiten und Temperaturen, siehe Tabelle 29, erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde auf 300 mL 2 M Salzsäure gegossen. Der ausgefallene Feststoff wurde abgenutscht, über Nacht getrocknet und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (Korngröße 40-63 μm) mit $CHCl_3$ als Laufmittel aufgereinigt.

Das Produkt **6** wurde mittels MALDI-TOF Spektrometrie identifiziert.

Tabelle 29: Reaktion von 7 bei unterschiedlichen Temperaturen und Reaktionsdauern (Rot: optimale Bedingungen).

T [°C]	Dauer [h]	Ausbeute [%]
145	12	~ 80
155	12	> 90
165	12	> 95
145	18	> 95
155	18	> 95
165	18	> 95

MS (MALDI, Anthracen):

Berechnet (MIM): $m/z = \sim 503$

Gefunden (MIM): $m/z = \sim 503$

6.5.11 Reaktion von MIMA (7) mit unterschiedlichen Lösemitteln

Generelle Durchführung

Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (N_2 - Schutzgas) wurde Cu-Pulver, frisch – Reinheit 99%, max. 106 μm (11 mg, 0.18 mmol), *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid-9,10-dicarbonsäurebisanhydrid MIMA (50 mg, 0,09 mmol) und CuCl (44 mg, 0.44 mmol) in 15 mL der in Tabelle 30 aufgeführten Lösemitteln suspendiert und das Reaktionsgemisch bei 155 °C 14 h unter Rückfluss gekocht. Die Reaktionsmischung wurde auf 300 mL 2 M Salzsäure gegossen. Der ausgefallene Feststoff wurde abgenutscht, über Nacht getrocknet und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (Korngröße 40-63 μm) mit $CHCl_3$ als Laufmittel aufgereinigt.

Tabelle 30: Verwendete Lösemittel und Ausbeuten.

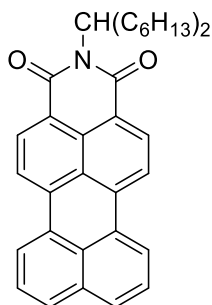
Lösemittel	Ausbeute [%]
3-Picolin	> 95
Pyridin	> 95
2,6-Lutidin	~ 80
Toluol	0
Toluol + 3-Picolin (10/1)	~ 60
Phenol	0
Piperidin	0
TEA	0

MS (MALDI, Anthracen):

Berechnet (MIM): m/z ~ 503

Gefunden (MIM): m/z = ~ 503

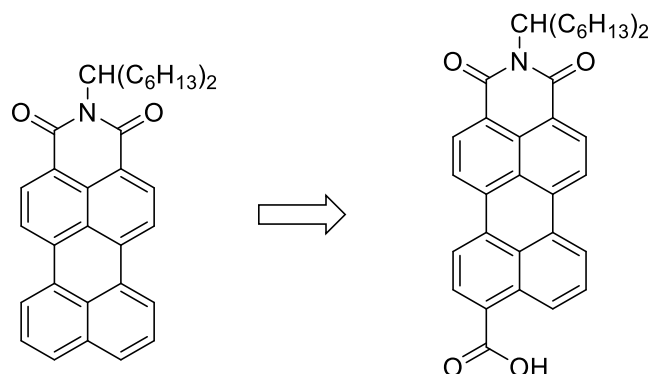
6.6 Für die Darstellung von MIM (6) optimierte Reaktionsbedingungen



Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (N_2 - Schutzgas) wurde Cu-Pulver, Reinheit 99%, max. 106 μm (11 mg, 0.18 mmol), *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid-9,10-dicarbonsäurebisanhydrid MIMA (50 mg, 0,09 mmol) und CuCl (44 mg, 0.44 mmol) in 15 mL 3-Picolin suspendiert und das Reaktionsgemisch bei 155 °C 14 h unter Rückfluss gekocht. Die Reaktionsmischung wurde auf 300 mL 2 M Salzsäure gegossen. Der ausgefallene Feststoff wurde abgenutscht, über Nacht getrocknet und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (Korngröße 40-63 μm) mit $CHCl_3$ als Laufmittel aufgereinigt.

Ausbeute: 43 mg (> 98 %) als roter Feststoff.

6.7 Reaktion von **6** zu *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid-9-carbonsäure (**8**)

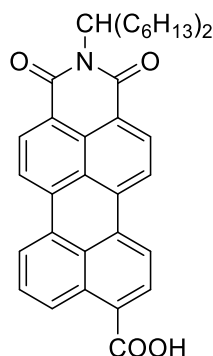


Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (N_2 - Schutzgas) wurde Cu-Pulver, Reinheit 99%, max. 106 μm (11 mg, 0.18 mmol) und *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid-9-carbonsäure (**8**) (50 mg, 0,09 mmol) in 15 mL 3-Picolin suspendiert und das Reaktionsgemisch bei 155 $^{\circ}\text{C}$ 12 h unter Rückfluss gekocht. Die Reaktionsmischung wurde auf 300 mL 2 M Salzsäure gegossen. Der ausgefallene Feststoff wurde abgenutscht, über Nacht getrocknet und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (Korngröße 40-63 μm) mit CHCl_3 /Ethanol (10:1) als Laufmittel aufgereinigt.

Ausbeute: 45 mg (> 97 %) als roter Feststoff.

6.8 Reaktion von 7 zu 8 bei niedrigen Temperaturen

6.8.1 Darstellungsmöglichkeiten von *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid-9-carbonsäure (MIM-Monosäure) (8)



Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (N_2 - Schutzgas) wurde Cu-Pulver, Reinheit 99%, max. 106 μm (11 mg, 0.18 mmol), *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid-9,10-dicarbonsäurebisanhydrid MIMA (50 mg, 0,09 mmol) und CuCl (44 mg, 0.44 mmol) in 15 mL 3-Picolin suspendiert und das Reaktionsgemisch bei den in Tabelle 31 genannten Temperaturen und Reaktionsdauern erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde auf 300 mL 2 M Salzsäure gegossen. Der ausgefallene Feststoff wurde abgenutscht, über Nacht getrocknet und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (Korngröße 40-63 μm) zunächst mit $CHCl_3$ /Ethanol (10:1) bis das MIM (6) eluierte, dann mit (1:1) als Laufmittel aufgereinigt.

Tabelle 31: Reaktionszeiten und Reaktionstemperaturen.

Temperatur [°C]	Zeit [h]	Ausbeute 8	Ausbeute 6
143	3	> 60 %	25 %
100	3	> 80 %	< 10 %
90	3	> 99%	< 1 %
60	48	> 99%	< 1 %

R_f (Kieselgel, EtOH:CHCl₃ 1:5): 0.4.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 0.80 (t, ³J(H,H) = 8.0 Hz, 6 H, 2 x CH₃), 1.16 – 1.40 (m, 16 h, 8 x CH₂), 1.81 – 1.86 (m, 2 H, β -CH₂), 2.20 – 2.27 (m, 2 H, β -CH₂), 5.16 – 5.21 (m, 1 H, N-CH), 7.76 (t, ³J(H,H) = 7.6 Hz, 1 H, CH_{aromat.}), 8.43 – 8.49 (m, 5 H, CH_{aromat.}), 8.59 (m, 2 H, CH_{aromat.}), 9.14 (d, ³J(H,H) = 8.6 Hz, 1 H, CH_{aromat.}) ppm.

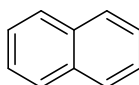
¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 14.0, 22.6, 27.0, 29.3, 31.8, 32.4, 54.6, 120.4, 121.0, 121.8, 122.0, 123.8, 126.3, 128.5, 128.6, 129.4, 129.6, 131.9, 132.9, 134.2, 135.4, 136.5, 169.6 ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3278.6 (w), 2922.1 (m), 2853.6 (m), 1692.6 (s), 1654.9 (m), 1637.4 (m), 1613.7 (w), 1589.7 (s), 1575.4 (m), 1524.1 (w), 1507.2 (w), 1457.5 (m), 1410.2 (m), 1391.6 (m), 1376.3 (m), 1349.1 (s), 1318.8 (m), 1292.6 (m), 1260.8 (m), 1246.6 (m), 1214.1 (m), 1179.9 (m), 1139.8 (m), 1123.7 (m), 1075.0 (m), 1038.5 (m), 940.4 (w), 881.7 (m), 856.8 (m), 845.9 (m), 835.7 (m), 802.4 (s), 748.2 (s), 723.3 (m), 679.1 (m), 669.1 (m) cm⁻¹.

MS (FAB⁺): m/z (%) = 548.6 [M^+ +H] (11), 547.6 [M^+] (7).

6.9 Beispielverbindungen

6.9.1 Naphthalin (25) aus Naphthalinmonoanhydrid (23)

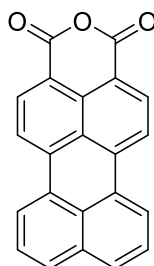


Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (N_2 - Schutzgas) wurde Cu-Pulver, Reinheit 99%, max. 106 μm (48 mg, 0.75 mmol), 1H,3H-benzo[de]isochromen-1,3-dion (100 mg, 0,504 mmol) und CuCl (200 mg, 2.00 mmol) in 20 mL 3-Picolin suspendiert und das Reaktionsgemisch bei 155 °C 14 h unter Rückfluss gekocht. Die Reaktionsmischung wurde auf 300 mL 2 M Salzsäure gegossen. Der ausgefallene Feststoff wurde abgenutscht, über Nacht getrocknet und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (Korngröße 40-63 μm) mit CHCl_3 als Laufmittel aufgereinigt.

Ausbeute: 60 mg (93 %) als beiges Pulver.

Schmelzpunkt: 80 – 82°C

6.10 Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid (21)



Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (N_2 - Schutzgas) wurden Cu-Pulver, Reinheit 99%, max. 106 μm (60 mg, 0.96 mmol), Perylenbisanydrid (100 mg, 0,504 mmol) und CuCl (252 mg, 2.55 mmol) in 50 mL 3-Picolin suspendiert und das Reaktionsgemisch bei 155 $^{\circ}\text{C}$ für 28 h unter Rückfluss gekocht. Die Reaktionsmischung wurde auf 300 mL 2 M Salzsäure gegossen. Der ausgefallene Feststoff wurde abgenutscht, über Nacht getrocknet und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (Korngröße 40-63 μm) mit CHCl_3 als Laufmittel aufgereinigt.

Ausbeute: 23 mg (11 %) als rotes Pulver.

Schmelzpunkt: $>300^{\circ}\text{C}$.

R_f (Kieselgel/Chloroform): 0.25.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27°C , TMS): δ = 7.67-7.74 (m, 2 H, 2 \times $\text{CH}_{\text{Perylen}}$) 7.99 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.5 Hz, 2 H, 2 \times $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 8.49 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.2 Hz, 2 H, 2 \times $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 8.52 d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.0 Hz, 2 H, 2 \times $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 8.64 ppm (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.1 Hz, 2 H, 2 \times $\text{CH}_{\text{Perylen}}$) ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 489 (1.00), 513 nm (0.87).

Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 489 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 544 (1.00), 585 nm (0.82).

Fluoreszenzquantenausbeute: (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 489 \text{ nm}$, $E_{489 \text{ nm/1 cm}} = 0.0256$,
Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): 1.00.

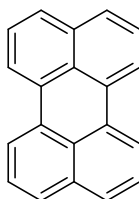
MS (DEP/EI): m/z (%) = 322.1 (0.5) [M^+], 94.1 (6), 93.1 (100), 92.1 (28), 84.9 (6),
82.9 (8), 67 (5), 66.0 (25), 65.0 (17), 63.0 (5).

HRMS (EI, $\text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{O}_3$):

Ber.: m/z 322.0630;

Gef.: m/z 322.0640. $\Delta = + 0.0010$

6.11 Perylen (53)



Methode 1, aus dem Bisanhydrid:

Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (N_2 - Schutzgas) wurde Cu-Pulver, Reinheit 99%, max. 106 μm (101 mg, 1.59 mmol), Perylenbisanydrid (250 mg, 0.64 mmol) und CuCl (504 mg, 5.1 mmol) in 70 mL 3-Picolin suspendiert und das Reaktionsgemisch bei 155 °C 28 h unter Rückfluss gekocht. Die Reaktionsmischung wurde auf 300 mL 2 M Salzsäure gegossen. Der ausgefallene Feststoff wurde abgenutscht, über Nacht getrocknet und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (Korngröße 40-63 μm) mit $CHCl_3$ als Laufmittel aufgereinigt.

Ausbeute: 122 mg (76 %) als gelbes Pulver.

Methode 2 aus dem Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid:

Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (N_2 - Schutzgas) wurde Cu-Pulver, Reinheit 99%, max. 106 μm (59.1 mg, 3.10 mmol), Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid (250 mg, 0.775 mmol) und CuCl (307 mg, 5.1 mmol) in 70 mL 3-Picolin suspendiert und das Reaktionsgemisch bei 155 °C für 16 h unter Rückfluss gekocht. Die Reaktionsmischung wurde auf 300 mL 2 M Salzsäure gegossen. Der ausgefallene Feststoff wurde abgenutscht, über Nacht getrocknet und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (Korngröße 40-63 μm) mit $CHCl_3$ als Laufmittel aufgereinigt.

Ausbeute: 186 mg (95 %) als gelbes Pulver.

Schmelzpunkt: 270 – 275°C.

6.12 9-Deutero-1,3-dioxo-2-(1-hexylheptyl)-2,3-dihydro-1*H*-benzo[5,10]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-8-carbonsäure(8d)^[16]

Unter strengem Luft und Feuchtigkeitsausschluss wurden 9-(1-Hexylheptyl)-2-benzopyrano[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-*N*-1,3,8,19-tetraon (9) (315 mg, 0.55 mmol), CuOAc (270 mg/2.20 mmol), Kupferpulver (40.0 mg, 0.63 mmol) und 15 μ L (0.83 mmol) D₂O gegeben. Es wurden 20 mL 3-Picolin hinzugefügt und die Reaktionsmischung 1.5 h auf 145 °C erhitzt. Der Reaktionsmischung wurden 50 mL 2M HCl hinzugefügt, abgekühlt und die Reaktionsmischung weitere 30 min gerührt. Das ausgefallene Rohprodukt wurde über eine D4-Glasfritte abfiltriert und bei 110 °C an Luft getrocknet. Das orange Rohprodukt der Reaktion wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (63 – 200 μ m) in CHCl₃ von unpolareren Reaktionsbestandteilen getrennt und selbst in einem Ethanolgradienten eluiert. Hierbei wird das Reaktionsprodukt als intensiv orange Bande eluiert, das Lösungsmittel wird in vacuo entfernt und das Produkt als roter Feststoff erhalten. Das Produkt wurde teildeutert erhalten, nachfolgende Analytik bezieht sich auf das Produktgemisch.

Ausbeute: 280 mg (93%) roter Feststoff.

Schmelzpunkt: 218 °C

R_f (Kieselgel, EtOH:CHCl₃ 1:5): 0.35.

¹H-NMR (600 MHz, DMSO, 25 °C, TMS): δ = 0.76 (t, ³J(H,H) = 8.0 Hz, 6 H, 2 x CH₃), 1.12 – 1.27 (m, 16 H, 8 x CH₂), 1.71 – 1.79 (m, 2 H, β -CH₂), 2.10 – 2.19 (m, 2 H, β -CH₂), 4.98 – 5.05 (m, 1 H, *N*-CH), 7.52 (t, ³J(H,H) = 7.6 Hz, 1 H, CH_{aromat.}), 8.02 (d, ³J(H,H) = 7.9 Hz, 1H), 8.21 – 8.36 (m, 5 H, CH_{aromat.}), 8.75 (d, ³J(H,H) = 7.9Hz, 0.8 H) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 14.0, 22.4, 26.7, 29.0, 31.6, 32.0, 33.3, 53.6, 121.3, 121.9, 122.6, 123.4, 124.8, 125.9, 127.8, 128.7, 130.7, 132.0, 132.3, 163.5, 164.5, 168.5 ppm.

MS (DEP/EI): m/z (%) = 547 [M^+] (18), 503 [$M^+ - \text{CO}_2$], 365 [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{26}$] (84), 321 [$M^+ - \text{CO}_2, \text{C}_{13}\text{H}_{26}$] (100), 277 (12).

HRMS (EI, $\text{C}_{36}\text{H}_{37}\text{NO}_4$):

Ber.: m/z . 547.2723;

Gef.: m/z . 547.2701. Δ = - 0.0022.

HRMS (EI, $\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{DNO}_4$):

Ber.: m/z . 548.2785;

Gef.: m/z . 548.2729. Δ = - 0.0056.

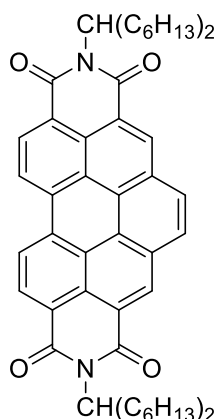
HRMS (EI, $[\text{C}_{36}\text{H}_{37}\text{DNO}_4]^+$):

Ber.: m/z . 549.2864;

Gef.: m/z . 549.2850. Δ = - 0.0014.

6.13 Defunktionalisierung von aromatischer fünfring Anhydriden

6.13.1 *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)-3,4:9,10-perylenbis(dicarboximid) (15)



200 mg (0.24 mmol, 1.0 Äquiv.) *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)benzo[*ghi*]perylen-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3,8,9-bis(dicarboximid)-11,12-anhydrid (17.2 mg 0.27 mmol) Kupferpulver und Kupfer(I)chlorid (97.5mg, 0.98 mmol) wurden in 23 mL 3-Picolin suspendiert und unter leichten Stickstoffstrom bei 145°C 3 d unter Rückfluss gekocht. Die Reaktion wurde mit 2 M Salzsäure gestoppt, die Reaktionsmischung abfiltriert und der Rückstand mit Wasser gewaschen. Der orangene Rückstand wurde über Nacht im Trockenschrank bei 110°C getrocknet und in Chloroform aufgenommen. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel mit Toluol als Eluent aufgereinigt und als breite gelbe Bande eluiert.

Ausbeute: 70.7mg (38.0 %) orange-gelber Feststoff.

Schmelzpunkt: > 280 °C, Zersetzung.

R_f (Kieselgel/Toluol): 0.6.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 0.81 (t, ³*J* = 7.0 Hz, 12 H, CH₃), 1.19 - 1.44(m, 32 H, CH₂), 1.90 - 1.98(m, 4 H, β-CH₂), 2.30 - 2.38 (m, 4 H, β-CH₂), 5.31 (s, 2 H, NCH), 8.66 (s, 2 H, CH_{aromat.}), 9.03 (d, ³*J* = 18.5 Hz, 2 H, CH_{aromat.}), 9.23 (d, ³*J* = 8.3 Hz, 2 H, CH_{aromat.}), 9.33 (d, ³*J* = 25.4 Hz, 2 H, CH_{aromat.}) ppm.

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 14.0, 22.6, 27.0, 29.3, 31.8, 32.5, 55.0, 122.0, 123.0, 123.6, 124.6, 127.2, 128.6, 129.2, 130.1, 133.1, 133.7, 134.4, 164.0, 165.2 ppm.

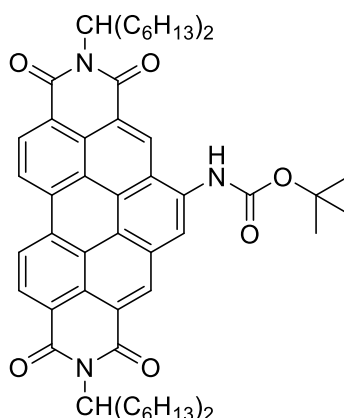
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2918 (s), 2853 (s), 1699 (s), 1658 (s), 1623 (m), 1593 (s), 1495 (w), 1955 (w), 1406 (m), 1358 (s), 1314 (s), 1253 (m), 1230 (m), 1175 (w), 1115 (w), 926 (w), 840 (w), 808 (s), 746 (m), 722 (w) cm^{-1} .

UV/Vis (CHCl_3 , nm): λ_{max} (E_{rel}) = 389 (0.06), 413 (0.21), 438 (0.59), 469 (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3 , nm): λ_{max} (E_{rel}) = 475 (1.00), 509 (0.53), 548 (0.13).

Masse (FAB^+): m/z (%) = 779 [M^+] (30), 778 (29), 598 [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{27}$] (80), 596 (10), 415 [$M^+ - 2 \cdot \text{C}_{13}\text{H}_{27}$] (100), 414 (33), 398 (25), 399 (24), 345 (21), 344 (13).

6.13.1 5-*tert*-Butyl(1,3-dioxo-2-(1-hexylheptyl)-2,3-dihydrobenzo[5,10]anthra[2,1,9-*def*]isochinoliny)carbamate (18)^[16]



150 mg (0.274 mmol, 1.0 eq) 1,3-Dioxo-2-(1-hexylheptyl)-2,3-dihydro-1*H*-benzo[5,10]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-8-carbonsäure, 150 mg (0.545 mmol, 2.0 eq) Diphenylphosphorylazid und 120 mg (1.19 mmol, 4.4 eq) Triethylamin wurden in 15 mL *tert*-Butylalkohol gelöst und 72 h bei 100 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde abgekühlt und mit Wasser versetzt. Es wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt und das Reaktionsgemisch in Chloroform aufgenommen. Die Reaktionsmischung wurde mehrfach mit Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das violette Rohprodukt der Reaktion wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (63 – 200 µm) in CHCl₃/EtOH (50:1) aufgereinigt. Das Produkt der Reaktion wurde als intensiv rote, erste Bande eluiert.

Ausbeute: 99.1 mg (70%) roter Feststoff.

Schmelzpunkt: 175 °C.

R_f (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 50:1) = 0.72.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3346.9 (w), 2952.9 (m), 2920.3 (m), 2854.4 (m), 1693.1 (s), 1642.0 (s), 1592.4 (m), 1574.4 (m), 1529.7 (m), 1511.1 (m), 1499.1 (m), 1477.2 (m), 1459.1 (m), 1412.9 (w), 1392.4 (m), 1353.7 (s), 1333.0 (m), 1315.2 (m), 1293.8 (m), 1240.3 (s), 1213.7 (m), 1191.0 (m), 1152.4 (s), 1107.6 (m), 1065.8 (m), 1050.8 (m), 961.7 (w), 896.6 (w), 852.9 (w), 844.9 (m), 827.0 (w), 808.0 (s), 775.0 (m), 759.8 (m), 750.7 (s), 733.3 (m), 677.3 (w) cm^{-1} .

MS (FAB+): m/z (%) = 1104 (1), 895 [M^+] (2), 810 (11), 808 (9), 710 [M^+ - C₁₃H₂₇] (16), 664(18), 648 (24), 442 (40), 281 (16), 147 (35), 102 (100).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 0.82 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 8.0 Hz, 6 H, 2 x CH₃), 1.22 – 1.41, (m, 16 H, 8 x CH₂), 1.62 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 1.86 – 1.91 (m, 2 H, β -CH₂), 2.23 – 2.29 (m, 2 H, β -CH₂), 5.16 – 5.21 (m, 1 H, *N*-CH), 7.07 (s, 1 H, NH) 7.50 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.8 Hz, 2 H, CH_{aromat.}), 7.80 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 7.9 Hz, 2 H, CH_{aromat.}), 8.06 – 8.21 (m, 4 H, CH_{aromat.}), 8.43 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.2 Hz, 1 H, CH_{aromat.}) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 14.0, 22.6, 27.0, 28.4, 29.3, 29.7, 31.8, 32.4, 54.4, 81.5, 118.4, 119.4, 120.0, 122.5, 123.4, 124.2, 124.7, 126.0, 126.1, 126.5, 128.2, 129.7, 129.8, 130.7, 131.0, 131.5, 131.8, 135.7, 136.4, 136.6, 152.8, 164.1, 165.1 ppm.

UV/Vis (CHCl₃, nm): λ_{max} (E_{rel}) = 528.8 nm (31100).

Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 528 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 603.0 (1.00), 638.0 nm (0.88).

Fluoreszenzquantenausbeute: (CHCl₃, λ_{exc} = 528 nm, $E_{528 \text{ nm/1 cm}}$ = 0.0508, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): 0.65.

MS (DEP/EI): m/z (%) = 618 [M^+] (2), 562 [M^+ - C₄H₈] (6), 518 [M^+ - CO₂C₄H₉] (48), 336 [M^+ - CO₂C₄H₉, C₁₃H₂₆] (100).

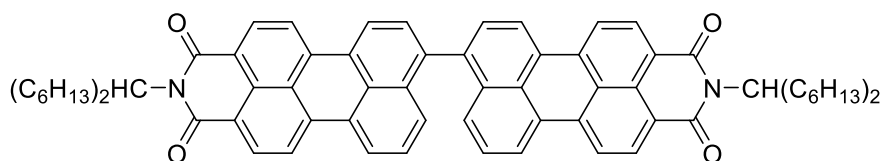
HRMS (EI, C₄₀H₄₆N₂O₄):Ber.: *m/z*. 618.3458;.Gef.: *m/z*. 618.3459. $\Delta = + 0.0001$ **HRMS** (EI, C₄₀H₄₆N₂O₄):

Ber.: C 77.64 H 7.49 N 4.53.

Gef.: C 77.20 H 7.73 N 4.32.

6.14 C-C-Verknüfungsversuche

6.14.1 Reaktion von MIMA (7) ohne Schutzgas^[5]



Im offenen Reaktionsgefäß wurde Cu-Pulver, frisch – Reinheit 99%, max. 106 μm (63 mg, 1.0 mmol) 15 mL 3-Picolin suspendiert. Nach 3 h bei 85 °C wurde *N*-(1-Hexylheptyl)perylen-3,4-dicarboximid-9,10-dicarbonsäurebisanhydrid (MIMA) (98 mg, 1.7 mmol) hinzugefügt und 24 h bei 155 °C unter Rückfluss gekocht. Die Reaktionsmischung wurde auf 300 mL 2 M Salzsäure gegossen. Der ausgefallene Feststoff wurde abgenutscht, über Nacht getrocknet und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (Korngröße 40-63 μm) mit CHCl_3 als Laufmittel aufgereinigt.

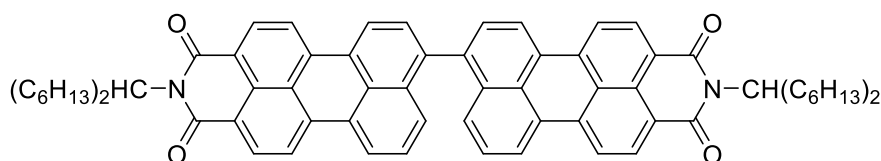
Es konnten keine signifikante Menge Produkt isoliert werden. Das Edukt konnte fast vollständig (~95 mg) zurückgewonnen werden.

MS (MALDI, Anthracen):

Berechnet (MIM-Bichromophor, 26): $m/z = \sim 1005$

Gefunden (MIMA): $m/z = \sim 573$

6.14.2 Reaktion von MIMA (7) mit Kupfer(I)chlorid ohne Schutzgas



Im offenen Reaktionsgefäß wurde Cu-Pulver, Reinheit 99%, max. 106 µm (63 mg, 1.0 mmol) und CuCl in 15 mL 3-Picolin zusammen mit *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid-9,10-dicarbonsäurebisanhydrid (MIMA) (50 mg, 87 µmol) 24 h bei 155 °C unter Rückfluss gekocht. Die Reaktionsmischung wurde auf 300 mL 2 M Salzsäure gegossen. Der ausgefallene Feststoff wurde abgenutscht, über Nacht getrocknet und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (Korngröße 40-63 µm) mit CHCl₃ als Laufmittel aufgereinigt.

Es konnten keine signifikante Menge des gewünschten Produktes (**26**) isoliert werden. Es wurde MIM (**6**) als Hauptprodukt erhalten.

MS (MALDI, Anthracen):

Berechnet (MIM-Bichromophor, **26**): $m/z = \sim 1005$

Gefunden (MIM, **6**): $m/z = \sim 503$

6.14.3 Reaktion von (7) mit CuCl und unterschiedlichen Zusätzen (Fe, Zn, AgNO₃, Pd(OAc)₂)

Generelle Durchführung

Unter Luft und Feuchtigkeitsausschluss wurden die Edukte in 15 mL 3-Picolin suspendiert und anschließend 24 h bei 155 °C unter Rückfluss gekocht. Die Reaktionsmischung wurde auf 300 mL 2 M Salzsäure gegossen. Der ausgefallene Feststoff wurde abgenutscht, über Nacht getrocknet und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (Korngröße 40-63 µm) mit CHCl₃ als Laufmittel aufgereinigt.

Verwendete Anorganische Verbindungen

Eisen

Zugabe vor Reaktionsbeginn

Die Reaktion wurde mit 50 mg (0.85 mmol) MIMA und 32 mg (0.50 mmol) Kupferpulver in 15 mL 3-Picolin bei 155 °C und 34 mg CuCl (35 µmol) durchgeführt. Der Reaktionsmischung wurden 50 mg Eisenpulver zugefügt.

Nach Beendigung der Reaktion konnte keine Signifikante Menge des gewünschten Produktes isoliert werden. Neben diverser, nicht identifizierter Nebenprodukte konnte **6** als Hauptprodukt gefunden werden.

MS (MALDI, Anthracen):

Berechnet (MIM-Bichromophor, **26**): $m/z = \sim 1005$

Gefunden (MIM, **6**): $m/z = \sim 503$

Zugabe nach 3 h

Die Reaktion wurde mit 50 mg (0.85 mmol) MIMA und 32 mg (0.50 mmol) Kupferpulver in 15 mL 3-Picolin bei 155 °C und 34 mg CuCl (35 µmol) durchgeführt. Der Reaktionsmischung wurden nach 3 h bei ~150 °C 100 mg Eisenpulver zugefügt.

Nach Beendigung der Reaktion konnte keine Signifikante Menge des gewünschten Produktes isoliert werden. Neben diverser nicht identifizierter Nebenprodukte, konnte **6** als Hauptprodukt Gefunden werden.

MS (MALDI, Anthracen):

Berechnet (MIM-Bichromophor, **26**): $m/z = \sim 1005$

Gefunden (MIM, **6**): $m/z = \sim 503$

Zink

Zugabe vor Reaktionsbeginn

Die Reaktion wurde mit 50 mg (0.85 mmol) MIMA und 32 mg (0.50 mmol) Kupferpulver in 15 mL 3-Picolin bei 155 °C und 34 mg CuCl (35 µmol) durchgeführt. Der Reaktionsmischung wurden 50 mg Zinkpulver zugefügt.

Nach Beendigung der Reaktion konnte keine signifikante Menge des gewünschten Produktes isoliert werden. Neben diverser nicht identifizierter Nebenprodukte konnte **6** als Hauptprodukt gefunden werden.

MS (MALDI, Anthracen):

Berechnet (MIM-Bichromophor, **26**): $m/z = \sim 1005$

Gefunden (MIM, **6**): $m/z = \sim 503$

Zugabe nach 3 h

Die Reaktion wurde mit 50 mg (0.85 mmol) MIMA und 32 mg (0.50 mmol) Kupferpulver in 15 mL 3-Picolin bei 155 °C und 34 mg CuCl (35 µmol) durchgeführt. Der Reaktionsmischung wurden nach 3 h bei ~150 °C 100 mg Zinkpulver zugefügt.

Nach Beendigung der Reaktion konnte keine Signifikante Menge des gewünschten Produktes isoliert werden. Neben diverser nicht identifizierter Nebenprodukte konnte MIM (**6**) als Hauptprodukt gefunden werden.

MS (MALDI, Anthracen):

Berechnet (MIM-Bichromophor, **26**): $m/z = \sim 1005$

Gefunden (MIM, **6**): $m/z = \sim 503$

Silbernitrat*Zugabe vor Reaktionsbeginn*

Die Reaktion wurde mit 50 mg (0.85 mmol) MIMA und 32 mg (0.5 mmol) Kupferpulver und 34 mg CuCl (35 μ mol) durchgeführt. Der Reaktionsmischung wurden 50 mg AgNO₃ zugefügt.

Nach Beendigung der Reaktion konnte keine Signifikante Menge des gewünschten Produktes isoliert werden. Neben diverser Nebenprodukte konnte **6** als Hauptprodukt gefunden werden.

MS (MALDI, Anthracen):

Berechnet (MIM-Bichromophor, **26**): $m/z = \sim 1005$

Gefunden (MIM, **6**): $m/z = \sim 503$

Zugabe nach 3 h

Die Reaktion wurde mit 50 mg (0.85 mmol) MIMA und 32 mg (0.5 mmol) Kupferpulver und 34 mg CuCl (35 μ mol) durchgeführt. Der Reaktionsmischung wurden nach 3 h bei ~ 150 °C 100 mg AgNO₃ zugefügt.

Nach Beendigung der Reaktion konnte keine Signifikante Menge des gewünschten Produktes isoliert werden. Neben diverser Nebenprodukte konnte **6** als Hauptprodukt gefunden werden.

MS (MALDI, Anthracen):

Berechnet (MIM-Bichromophor, **26**): $m/z = \sim 1005$

Gefunden (MIM, **6**): $m/z = \sim 503$

Pd(OAc)₂*Zugabe vor Reaktionsbeginn*

Die Reaktion wurde mit 50 mg (0.85 mmol) MIMA und 32 mg (0.5 mmol) Kupferpulver und 34 mg CuCl (35 μ mol) durchgeführt. Der Reaktionsmischung wurden 10 mg Pd(OAc)₂ zugefügt.

Nach Beendigung der Reaktion konnte keine Signifikante Menge des gewünschten Produktes isoliert werden.

MS (MALDI, Anthracen):

Berechnet (MIM-Bichromophor, **26**): $m/z = \sim 1005$

Gefunden (MIM, **6**): $m/z = \sim 503$

6.14.4 Variation des Lösemittelvolumens

Generelle Durchführung

Unter Luft und Feuchtigkeitsausschluss (N₂-Schutzgas) wurden Cu-Pulver, Reinheit 99%, max. 106 µm (7 mg, 0.1 mmol) und CuCl (34 mg, 35 µmol) in verschiedenen Mengen (Tabelle 32: Verwendete Lösemittel und Kupfermengen.) in 3-Picolin zusammen mit *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid-9,10-dicarbonsäurebis-anhydrid MIMA (50 mg, 87 µmol) 24 h bei ~155 °C unter Rückfluss gekocht. Die Reaktionsmischung wurde auf 300 mL 2 M Salzsäure gegossen. Der ausgefallene Feststoff wurde abgenutscht, über Nacht getrocknet und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (Korngröße 40-63 µm) mit CHCl₃ als Laufmittel aufgereinigt.

Tabelle 32: Verwendete Lösemittel und Kupfermengen.

3-Picolin [mL]	Cu/CuCl [Äquiv.]
20	1.2/4
10	1.2/4
5	1.2/4

Bei der Reaktion in 5 mL 3-Picolin konnten kleine Mengen des Produkts (<3%) isoliert werden. Neben diverser Nebenprodukte konnte MIM (**6**) als Hauptprodukt gefunden werden.

MS (MALDI, Anthracen):

Berechnet (MIM-Bichromophor, 26): $m/z = \sim 1005$

Gefunden (MIM-Bichromophor, 26): $m/z = \sim 1005$

6.14.5 Änderung der CuCl-Konzentration

Unter Luft und Feuchtigkeitsausschluss (N_2 -Schutzgas) wurden Cu-Pulver, Reinheit 99%, max. 106 μm (7 mg, 0.1 mmol) und CuCl (Unterschiedliche Konzentrationen, Tabelle 33) in 5 mL 3-Picolin zusammen mit *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid-9,10-dicarbonsäurebisanhydrid MIMA (50 mg, 87 μmol) 24 h bei $\sim 155^\circ C$ unter Rückfluss gekocht. Die Reaktionsmischung wurde auf 300 mL 2 M Salzsäure gegossen. Der ausgefallene Feststoff wurde abgesaugt, über Nacht getrocknet und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (Korngröße 40-63 μm) mit $CHCl_3$ als Laufmittel aufgereinigt.

Tabelle 33: Verwendete CuCl-Konzentrationen.

3-Picolin [mL]	CuCl [mg]	Ausbeute MIM [%]
5	35	> 98
5	55	< 65
5	75	< 30

Es konnten bei allen Versuchen kleine Mengen des gewünschten Produktes isoliert werden (<3%). Neben diverser Nebenprodukte konnte MIM (6) als Hauptprodukt gefunden werden. Die erhaltene Menge an MIM (6) nahm der Konzentrationszunahme von CuCl ab.

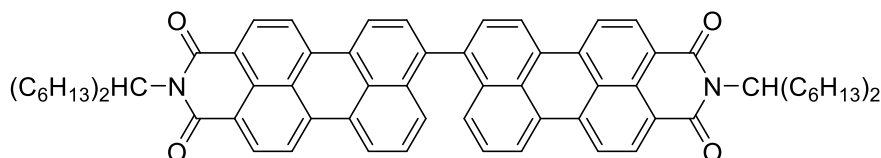
MS (MALDI, Anthracen):

Berechnet (MIM-Bichromophor, 26): $m/z = \sim 1005$

Gefunden (MIM-Bichromophor, 26): $m/z = \sim 1005$

6.15 Verwendung anderer Kupfer(I)-Verbindungen optimale Reaktionsbedingungen für die Reaktion von 7 zu 26.

6.15.1 Verwendung von Kupfer(I)acetat



Unter Luft und Feuchtigkeitsausschluss (N_2 -Schutzgas) wurden Cu-Pulver, Reinheit 99%, max. 106 μm (7 mg, 0.1 mmol) und CuOAc (32 mg, 262 μmol) in 4 mL 3-Picolin zusammen mit *N*-(1-Hexylheptyl)perylen-3,4-dicarboximid-9,10-dicarbonsäurebis-anhydrid MIMA (50 mg, 87 μmol) 24 h bei $\sim 155^\circ\text{C}$ unter Rückfluss gekocht. Die Reaktionsmischung wurde auf 300 mL 2 M Salzsäure gegossen. Der ausgefallene Feststoff wurde abgenutscht, über Nacht getrocknet und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (Korngröße 40-63 μm) mit CHCl_3 als Laufmittel aufgereinigt.

Ausbeute: 25 mg ($\sim 56\%$) als pinker Feststoff.

Schmelzpunkt: $> 250^\circ\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ = 0.82 (t, 3J = 8.0 Hz, 12 H, CH_3), 1.24-1.38 (m, 32 H, CH_2), 1.85-1.91 (m, 4 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.25-2.31 (m, 4 H, $\beta\text{-CH}_2$), 5.21 (m, 2 H, NCH), 7.41 (d, 3J = 8.5 Hz, 2H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.56 (d, 3J = 8.3 Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.72 (d, 3J = 7.8 Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.44 (d, 3J = 8.3 Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.46 (d, 3J = 6.8 Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.50 (d, 3J = 8.3 Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.59 (d, 3J = 8.1 Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.60 (m, 4 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ = 14.0, 22.6, 27.0, 29.3, 31.8, 32.5, 54.5, 120.4, 120.5, 121.3, 122.0, 123.1, 123.8, 126.7, 127.4, 128.3, 129.2, 129.6, 129.7, 130.0, 131.2, 132.0, 133.7, 136.6, 136.8, 140.4, 164.1, 165.2 ppm.

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ = 3052.5 (w), 2923.3 (vs), 2854.7 (s), 1689.0 (vs), 1649.1 (vs), 1590.8 (s), 1571.3 (s), 1504.9 (w), 1454.0 (m), 1408.7 (m), 1392.8 (w), 1373.1 (w), 1348.4 (vs), 1291.9 (m), 1243.5 (s), 1208.1 (w), 1190.7 (w), 1172.5 (m), 1106.8 (m), 1047.3 (w), 843.0 (m), 810.2 (s), 752.6 (m), 723.9 (w) cm^{-1} .

UV/Vis (CHCl_3 , nm): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ = 526 (94500), 500 (65100).

Fluorescence (CHCl_3 , nm): $\lambda_{\text{max}}(I_{\text{rel}})$ = 592 (1.00), 617 (0.92).

MS (EI) m/z = 1005 [M^+] (30), 1004 (38), 987 (11), 824 (13), 823 (25), 822 (14), 642 (22), 641 (67), 649 (100), 639 (13), 321 (17).

6.15.2 Verwendung von Cu(II)acetat

Unter Luft und Feuchtigkeitsausschluss (N_2 -Schutzgas) wurden Cu-Pulver, Reinheit 99%, max. 106 μm (7 mg, 0.1 mmol) und $Cu(OAc)_2$ (49 mg, 270 μmol) in 4 mL 3-Picolin zusammen mit *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid-9,10-dicarbonsäurebisanhydrid MIMA (50 mg, 87 μmol) 24 h bei $\sim 155^\circ C$ unter Rückfluss gekocht. Die Reaktionsmischung wurde auf 300 mL 2 M Salzsäure gegossen. Der ausgefallene Feststoff wurde abgenutscht, über Nacht getrocknet und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (Korngröße 40-63 μm) mit $CHCl_3$ als Laufmittel aufgereinigt.

Es konnte keine signifikante Menge des Produktes (**26**) isoliert werden.

6.15.3 Verwendung unterschiedlicher Kupfer(I)acetat Konzentrationen zur MIM-Bichromophor (26) Synthese

Unter Luft und Feuchtigkeitsausschluss (N_2 -Schutzgas) wurden Cu-Pulver, Reinheit 99%, max. 106 μm (7 mg, 0.1 mmol) und CuOAc (In unterschiedlichen Konzentrationen, siehe Tabelle 34) in 10 mL 3-Picolin zusammen mit *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid-9,10-dicarbonsäurebisanhydrid MIMA (50 mg, 87 μmol) 24 h bei $\sim 155^\circ C$ unter Rückfluss gekocht. Die Reaktionsmischung wurde auf 300 mL 2 M Salzsäure gegossen. Der ausgefallene Feststoff wurde abgenutscht, über Nacht getrocknet und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (Korngröße 40-63 μm) mit $CHCl_3$ als Laufmittel aufgereinigt. Es wurde wurden beide Produkte **6** und **26** gemeinsam analysiert (Gesamtausbeute der Reaktion).

Tabelle 34: Verwendete Menge an Kupfer(I)acetat äquivalenten. Die angegebenen Äquivalente beziehen sich auf die eingesetzte Menge MIMA.

Cu(0) [Äquiv.]	CuOAc [Äquiv.]	3-Picolin [mL]	Gesamtausbeute [%]
1.3	1.1	3.0	< 15
1.3	2.1	3.0	< 15
1.3	3.1	3.0	65
1.3	4.1	3.0	58
1.3	5.1	3.0	47

Die maximale Ausbeute konnte bei einem Verhältnis von **Cu/CuOAc/3-Picolin 1.3/3.1/3 mL** bei der Umsetzung von 50 mg MIMA erhalten.

Die Trennung von **6** und **26** erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel (Korngröße 40-63 μm) mit Toluol als Laufmittel. Nach der Aufreinigung und Analyse konnten die in Tabelle 35 dargestellten Produktverhältnisse gefunden werden.

Tabelle 35: Ergebnisse der Analyse der Produktverteilungen aus der Reaktion. Rot = optimales Ergebnis.

CuOAc [Äquiv.]	Ausbeute MIM [%]	Ausbeute MIM- Bichromophor [%]	Gesamtausbeute [%]
1.1	< 15	-	< 15
2.1	< 15	-	< 15
3.1	13	52	65
4.1	12	46	58
5.1	16	31	47

6.15.4 Optimale Lösemittelkonzentration für die Reaktion zum MIM-Bichromophor (26).

Unter Luft und Feuchtigkeitsausschluss (N_2 -Schutzgas) wurden Cu-Pulver, Reinheit 99%, max. 106 μm (7 mg, 0.1 mmol) und CuOAc (17 mg, 139 μmol) in unterschiedlichen Mengen 3-Picolin, Tabelle 36, zusammen mit *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid-9,10-dicarbonsäurebisanhydrid MIMA (50 mg, 87 μmol) 24 h bei $\sim 155^\circ C$ unter Rückfluss gekocht. Die Reaktionsmischung wurde auf 300 mL 2 M Salzsäure gegossen. Der ausgefallene Feststoff wurde abgenutscht, über Nacht getrocknet und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (Korngröße 40-63 μm) mit $CHCl_3$ als Laufmittel aufgereinigt. Die saubere Trennung von **6** und **26** erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel (Korngröße 40-63 μm) mit Toluol als Laufmittel.

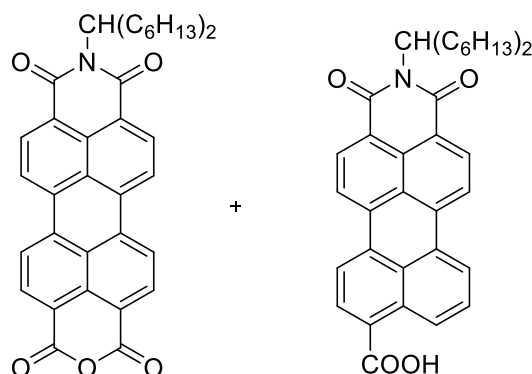
Tabelle 36: Versuche zur optimalen Lösemittelkonzentration. (Rot: bestes erhaltenes Ergebnis aus zahlreichen Versuchsreihen.

3-Picolin [mL]	Ausbeute MIM [%]	Ausbeute MIM-Bichromophor [%]	Gesamtausbeute [%]
< 2.5	-	-	-
2.5	41	51	92
3.0	13	52	65
4.5	15	37	52
6.0	14	24	38

Die maximale Ausbeute, wie in Tabelle 36 (**Rote Kennzeichnung**) zu sehen ist, konnte bei einer Menge von 3.0 mL 3-Picolin erhalten werden.

6.16 Versuch zum Reaktionsverlauf von 7 zu 26

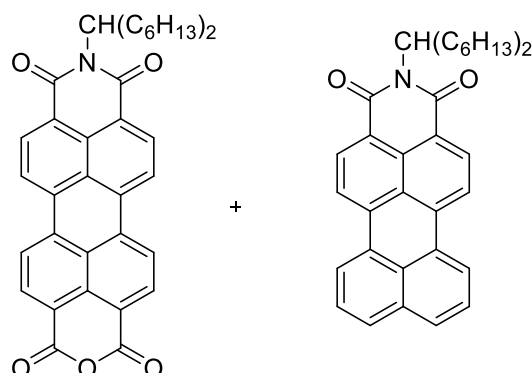
6.16.1 Reaktion von MIMA (7) + MIM-Monosäure (8)



Unter Luft und Feuchtigkeitsausschluss (N_2 -Schutzgas) wurden Cu-Pulver, Reinheit 99%, max. 106 μm (7 mg, 0.1 mmol) und CuOAc (32 mg, 262 μmol) in 4 mL 3-Picolin zusammen mit *N*-(1-Hexylheptyl)perylen-3,4-dicarboximid-9,10-dicarbonsäurebisanhydrid MIMA (25 mg, 44 μmol) und MIM-Monosäure (**8**) (24 mg, 44 μmol) 24 h bei $\sim 155^\circ\text{C}$ unter Rückfluss gekocht. Die Reaktionsmischung wurde auf 300 mL 2 M Salzsäure gegossen. Der ausgefallene Feststoff wurde abgenutscht, über Nacht getrocknet und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (Korngröße 40-63 μm) mit CHCl_3 als Laufmittel aufgereinigt.

Ausbeute: 10 mg ($\sim 50\%$) MIM-Bichromophor als pinker Feststoff, ausgehend vom eingesetzten MIMA (25 mg).

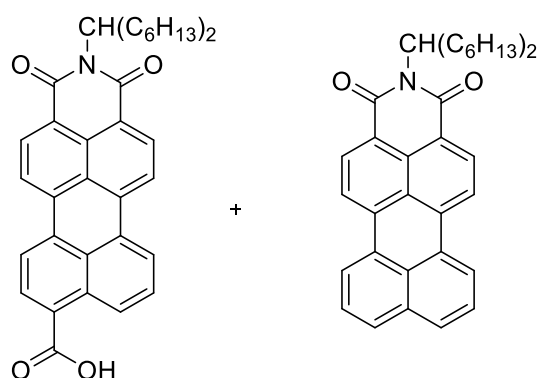
6.16.2 Reaktion von MIMA (7) und MIM (6)



Unter Luft und Feuchtigkeitsausschluss (N_2 -Schutzgas) wurden Cu-Pulver, Reinheit 99%, max. 106 μm (7 mg, 0.1 mmol) und CuOAc (32 mg, 262 μmol) in 4 mL 3-Picolin zusammen mit *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid-9,10-dicarbonsäurebis-anhydrid MIMA (25 mg, 44 μmol) und MIM (22 mg, 44 μmol) 24 h bei $\sim 155^\circ\text{C}$ unter Rückfluss gekocht. Die Reaktionsmischung wurde auf 300 mL 2 M Salzsäure gegossen. Der ausgefallene Feststoff wurde abgesaugt, über Nacht getrocknet und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (Korngröße 40-63 μm) mit CHCl_3 als Laufmittel aufgereinigt.

Ausbeute: 10 mg ($\sim 50\%$) MIM-Bichromophor als pinker Feststoff, ausgehend vom eingesetzten MIMA (7).

6.16.3 Reaktion von MIM (6) + MIM-Monosäure (8)



Unter Luft und Feuchtigkeitsausschluss (N₂-Schutzgas) wurden Cu-Pulver, Reinheit 99%, max. 106 µm (7 mg, 0.1 mmol) und CuOAc (32 mg, 262 µmol) in 4 mL 3-Picolin zusammen mit N-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid-9,10-dicarbonsäurebisanhydrid MIM (22 mg, 44 µmol) und MIM-Monosäure (24 mg, 44 mmol) 24 h bei ~155 °C unter Rückfluss gekocht. Die Reaktionsmischung wurde auf 300 mL 2 M Salzsäure gegossen. Der ausgefallene Feststoff wurde abgenutscht, über Nacht getrocknet und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (Korngröße 40-63 µm) mit CHCl₃ als Laufmittel aufgereinigt.

Ausbeute: 42 mg (~95%) MIM als roter Feststoff, ausgehend von eingesetzten MIM (6) und MIM-Monosäure (8).

6.17 Reaktion von 7 mit Kupfer(I)acetat bei niedrigen Temperaturen

Unter Luft und Feuchtigkeitsausschluss (N_2 -Schutzgas) wurden Cu-Pulver, Reinheit 99%, max. 106 μm (7 mg, 0.1 mmol) und CuOAc (32 mg, 262 μmol) in 4 mL 3-Picolin zusammen mit *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid-9,10-dicarbonsäurebisanhydrid MIMA (50 mg, 87 μmol) 13.5 h bei $\sim 80^\circ C$ erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde auf 300 mL 2 M Salzsäure gegossen. Der ausgefallene Feststoff wurde abgenutscht, über Nacht getrocknet und analysiert. Eine säulenchromatographische Aufreinigung gelang nicht.

Resultierendes Produktgemisch

Die Ergebnisse wurden MALDI-TOF-Spektrometrisch ermittelt.

M1 ~ 1093 (MIM-Bichromophordisäure (28))

M2 ~ 1066

M3 ~ 1050

M4 ~ 1034

M5 ~ 1018

MIM-Monosäure (8)

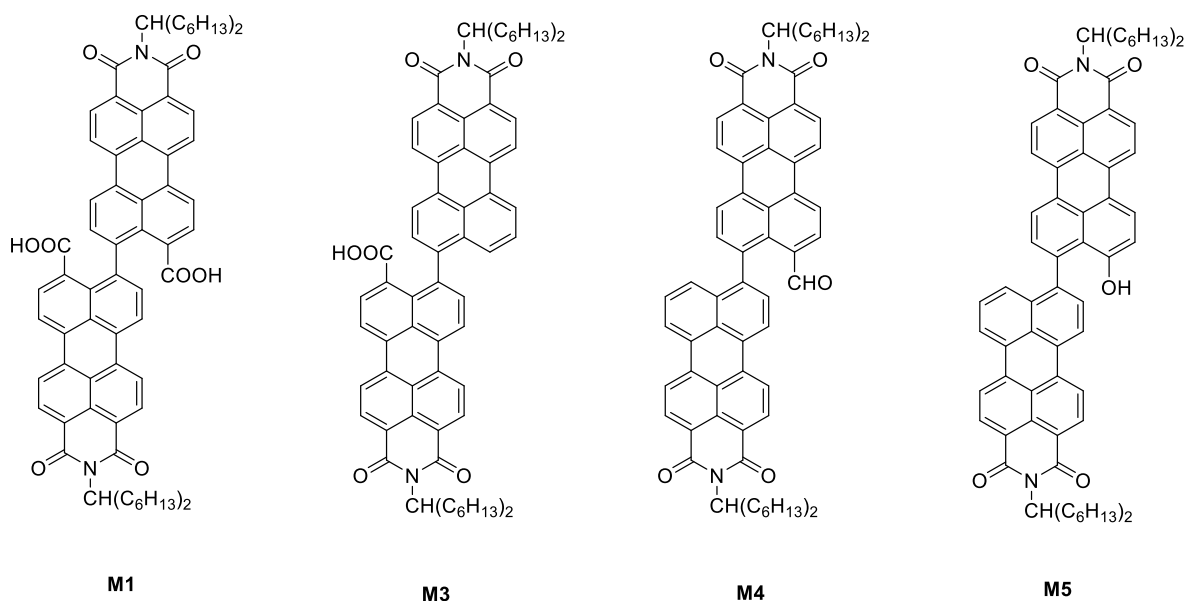
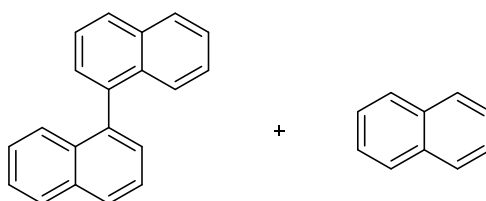


Abbildung 147: Mögliche Produktverteilung.

Weder eine quantitative Analyse noch eine genauere Aufklärung der Strukturen war erfolgreich. Die wahrscheinlichen Strukturen sind angegeben.

6.18 Synthese von 1,1'-binaphthyl (29) und Naphthalin (25).

Unter Luft und Feuchtigkeitsausschluss (N_2 -Schutzgas) wurden Cu-Pulver, Reinheit 99%, max. $106\text{ }\mu\text{m}$ (38 mg, 0.61 mmol) und CuOAc (192 mg, 1.56 mmol) in 10 mL 3-Picolin zusammen mit 1*H*,3*H*-benzo[*de*]isochromen-1,3-dion (100 mg, 87 μmol) 13.5 h bei $\sim 80\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde auf 300 mL 2 M Salzsäure gegossen. Der ausgefallene Feststoff wurde abgenutscht, über Nacht getrocknet und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (Korngröße 40-63 μm) mit CHCl_3 als Laufmittel aufgereinigt. Die Aufreinigung gestaltet sich schwierig. Die Produkte konnten nur unzureichend getrennt werden.

Gefundene Ausbeuten:

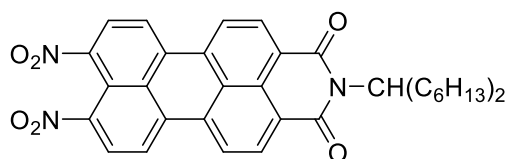
51 mg 1,1'-Binaphthyl ($\sim 40\%$)

Schmelzpunkt: 154 – 160 $^\circ\text{C}$

18 mg Naphthalin ($\sim 28\%$)

Schmelzpunkt: 82 – 85 $^\circ\text{C}$

6.19 Stöchiometrische Nitrierung von MIM (6)



Es wurde MIM (6) (200 mg, 397 μmol) in 5 mL konz. H_2SO_4 gelöst und unter strengem Lichtausschluss bei 0°C eine halbe Stunde lang gerührt. Vor der Zugabe zur Reaktion wurde eine Nitrierlösung bestehend aus 2 mL konz. H_2SO_4 und rauchende HNO_3 (35 mg, 95%, $\rho = 1.53 \text{ g/mL}$) vorbereitet und anschließend tropfenweise zur Reaktionslösung geben. Anschließend wurde weitere 2 h bei 0°C gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung auf Eiswasser gegossen und mit 200 mL Wasser verdünnt. Der ausgefallene Feststoff wurde abgenutscht, über Nacht getrocknet und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (Korngröße 40-63 μm) mit CHCl_3 als Laufmittel aufgereinigt.

Ausbeute: 226 mg (96%) roter Feststoff.

R_f (Kieselgel, CHCl_3 / Isohexan 3:1): 0.18

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2961 \text{ (m)}, 2923 \text{ (m)}, 2858 \text{ (m)}, 1703 \text{ (m)}, 1662 \text{ (s)}, 1598 \text{ (m)}, 1531 \text{ (s)}, 1461 \text{ (w)}, 1410 \text{ (w)}, 1353 \text{ (s)}, 1320 \text{ (m)}, 1248 \text{ (w)}, 1184 \text{ (w)}, 1117 \text{ (w)}, 850 \text{ (w)}, 809 \text{ (w)}, 748 \text{ (w)} \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25°C , TMS): $\delta = 0.82 \text{ (t, } ^3J = 6.5 \text{ Hz, 6H, CH}_3\text{)}, 1.19 - 1.38 \text{ (m, 16H, CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3\text{)}, 1.80 - 1.96 \text{ (m, 2H, CHCH}_2\text{)}, 2.14 - 2.33 \text{ (m, 2H, CHCH}_2\text{)}, 5.18 \text{ (tt, } ^3J = 9.3 \text{ Hz, } ^3J = 5.9 \text{ Hz, 1H, NCH)}, 8.41 \text{ (d, } ^3J = 8.4 \text{ Hz, 2H, H}_{\text{arom}}\text{)}, 8.61 \text{ (d, } ^3J = 8.5 \text{ Hz, 2H, H}_{\text{arom}}\text{)}, 8.63 \text{ (d, } ^3J = 8.1 \text{ Hz, 2H, H}_{\text{arom}}\text{)}, 8.71 \text{ (d, } ^3J = 8.3 \text{ Hz, 2H, H}_{\text{arom}}\text{)} \text{ ppm.}$

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25°C , TMS): $\delta = 14.0, 22.6, 26.9, 29.2, 31.7, 32.3, 54.9, 118.8, 122.8, 123.9, 125.7, 126.9, 129.2, 130.0, 133.0, 145.9, 163.2, 166.3 \text{ ppm.}$

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 254.6 (0.54), 413.0 (0.07, sh), 442.6 (0.27), 471.6 (0.69), 505.4 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 527.6 (1.00), 563.8 (0.80), 616.5 nm (0.26, sh).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , λ_{exc} = 435 nm, $E_{435\text{nm}} / 1\text{cm}$ = 0.0132, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): Φ = 1.00.

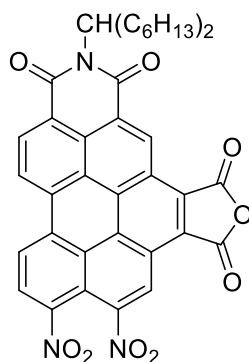
MS (EI): m/z (%) = 595 (12) [$M^+ + \text{H}$], 594 (36) [M^+], 593 (100) [$M^+ - \text{H}$], 549 (6) [$M^+ + \text{H} - \text{NO}_2$], 548 (9) [$M - \text{NO}_2$], 547 (14) [$M^+ - \text{H} - \text{NO}_2$], 413 (24) [$M^+ + \text{H} - \text{C}_{13}\text{H}_{26}$], 412 (80) [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{26}$], 411 (83) [$M^+ - \text{H} - \text{C}_{13}\text{H}_{26}$], 365 (73), 336 (57), 335 (66), 308 (54).

HRMS (EI, $\text{C}_{35}\text{H}_{35}\text{N}_3\text{O}_6$): ber.: 593.2526 [M^+]

gef.: 593.2522 Δ = 0.0004

$\text{C}_{35}\text{H}_{35}\text{N}_3\text{O}_6$ (593.7): ber. (%): C: 70.81 H: 5.94 N: 7.08

gef. (%): C: 70.76 H: 6.04 N: 7.02

6.20 9,10-Dinitro-*N*-(1-hexylheptyl)benzo[*gh*]perylene-3,4:6,7-tetracarbonsäure-3,4-dicarboximid-6,7-anhydrid (35)^[18]

9,10-Dinitro-*N*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid (422 mg, 711 μ mol) und Maleinsäureanhydrid (20.9 g, 213 mmol) wurden auf 100 °C erhitzt, anschließend *p*-Chloranil (524 mg, 2.13 mmol) hinzugefügt und 3 d bei 140 °C erhitzt. Dem noch warmen Reaktionslösung wurde 60.0 mL Aceton hinzugefügt und der Ansatz auf wässrige HCl-Lösung (2 M, 150 mL) gegossen und mit wenig Ethanol (10 mL) emulgiert. Den entstandenen Niederschlag wurde abgenutscht und über Nacht bei 110°C getrocknet und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (63 - 200 μ m) mit CHCl_3 aufgereinigt, wobei sowohl *p*-Chloranil als auch nicht umgesetztes Edukt entfernt wurden. Die Elution des Produkts erfolgte mit einem Laufmittelgemisch aus CHCl_3 /Eisessig (20:1) als intensiv gelbgrün fluoreszierende Bande. Die produktenthaltenden Fraktionen wurden im Vakuum von den organischen Lösemitteln befreit und erneut säulenchromatographisch an Kieselgel (40 - 63 μ m) mit einem Laufmittelgemisch aus CHCl_3 /Eisessig (20:1) aufgereinigt. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum wurde der erhaltene Rückstand in wenig CHCl_3 aufgenommen und mit MeOH gefällt, so dass das Produkt als oranger Feststoff erhalten wurde.

Ausbeute: 302 mg (62 %).

R_f (Kieselgel, CHCl_3 /Eisessig 100:1): 0.18

Schmelzpunkt: > 250°C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2955.7 (m), 2924.1 (s), 2854.5 (m), 2359.9 (w), 1848.3 (m), 1775.4 (m), 1725.6 (m), 1705.8 (s), 1161.0 (vs), 1628.2 (m), 1608.1 (w), 1599.3 (w), 1581.7 (w),

1538.9 (vs), 1520.6 (s), 1457.0 (w), 1442.8 (w), 1405.9 (m), 1358.9 (vs), 1324.8 (vs), 1295.1 (m), 1261.0 (m), 1214.5 (m), 1171.0 (s), 1111.8 (w), 1028.0 (w), 1012.7 (w), 912.1 (m), 817.0 (m), 810.9 (m), 744.5 (vs), 667.0 (m), 655.3 (m) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 0.82 (t, 3J = 6.1 Hz, 6H, CH_3), 1.21 – 1.39 (m, 16H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.91 – 2.03 (m, 2H, CHCH_2), 2.27 – 2.41 (m, 2H, CHCH_2), 5.24 – 5.35 (m, 1H, NCH), 8.93 – 8.98 (m, 1H, H_{arom}), 9.24 – 9.35 (m, 1H, H_{arom}), 9.46 – 9.59 (m, 2H, H_{arom}), 9.95 (s, 1H, $\text{NO}_2\text{CCHCCCO}$), 10.31 (s, br, 1H, COCCHCCCO) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 14.0, 22.6, 26.8, 29.2, 29.7, 31.7, 32.4, 55.7, 117.1, 122.8, 123.6, 123.9, 125.4, 125.5, 125.9, 126.6, 126.9, 127.8, 128.5, 129.2, 131.5, 132.0, 132.6, 133.6, 146.1, 147.5, 161.5, 162.0 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 286.1 (14760), 338.7 (31870), 348.2 (33950), 364.6 (25700), 408.8 (12030), 424.4 (28090), 451.6 (39010) nm.

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 472.0 (1.00), 501.2 (0.82) nm.

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , λ_{exc} = 435 nm, $E_{435\text{nm}} / 1\text{cm}$ = 0.0132, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): Φ = 0.12.

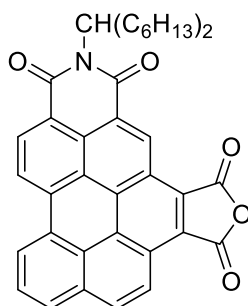
MS (DEP/El): m/z (%) = 690 (6) [M^+ + 2H], 689 (22) [M^+ + H], 688 (56) [M^+], 508 (25) [M^+ + 2H - $\text{C}_{13}\text{H}_{26}$], 507 (94) [M^+ + H - $\text{C}_{13}\text{H}_{26}$], 506 (100) [M^+ - $\text{C}_{13}\text{H}_{26}$], 490 (22), 430 (72).

HRMS (El, $\text{C}_{39}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{O}_9$): ber.: 687.2217 [M] $^+$

gef.: 687.2197 Δ = 0.0020

$\text{C}_{39}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{O}_9$ (687.7) ber. (%): C: 68.11 H: 4.84 N: 6.11

gef. (%): C: 68.03 H: 4.82 N: 6.00

6.21 6.21 *N*-(1-Hexylheptyl)benzo[ghi]perylene-3,4:6,7-tetracarbonsäure-3,4-dicarboximid-6,7-anhydrid^[18]

N-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid (5.43 g, 10.8 mmol) und Maleinsäureanhydrid (217 g, 2.21 mol) wurden 2 h bei 100 °C erhitzt und anschließend *p*-Chloranil (5.52 g, 22.6 mmol) hinzugefügt und 24 h bei 140 °C erhitzt. Der noch warmen Reaktionslösung wurde Aceton (60.0 mL) hinzugefügt und der Ansatz auf wässrige HCl-Lösung (2 M, 250 mL) gegossen. Es wurde eine kleine Menge Ethanol (10 mL) als Emulgator zugefügt. Der entstandene Niederschlag wurde abgesaugt. Nach Trocknen wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (63 - 200 µm) mit CHCl₃ aufgereinigt, wobei sowohl *p*-Chloranil als auch nicht umgesetztes Edukt entfernt wurde. Die Elution des Produkts erfolgte mit einem Laufmittelgemisch aus CHCl₃/Eisessig (19:1) als intensiv gelb-grün fluoreszierende Bande. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum wurde der erhaltene Rückstand in wenig CHCl₃ aufgenommen und mit MeOH gefällt, so dass 12 als rot-oranger Feststoff erhalten werden konnte.

Ausbeute: 5.58 g (87 %).

Schmelzpunkt: 344 - 348 °C

R_f (Kieselgel, CHCl₃/Eisessig 20:1): 0.59

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2956.3 (m), 2920.0 (m), 2852.7 (w), 2361.3 (w), 2337.7 (w), 1832.0 (m), 1775.9 (m), 1705.7 (m), 1664.8 (vs), 1602.2 (m), 1489.6 (w), 1457.5 (w), 1403.5 (w), 1378.2 (w), 1354.1 (w), 1328.6 (m), 1292.7 (s), 1216.0 (m), 1204.6 (w), 1174.6 (s), 1165.8 (s), 1121.8 (m), 937.9 (w), 901.9 (w), 863.5 (w), 848.1 (w), 838.6 (s), 813.4 (m), 765.9 (s), 754.8 (m), 740.1 (w), 724.9 (w), 666.2 (m), 655.6 (w) cm⁻¹.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 0.97 (t, 3J = 6.9 Hz, 6H, CH_3), 1.17 – 1.30 (m, 16H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.94 – 2.02 (m, 2H, CHCH_2), 2.27 – 2.41 (m, 2H, CHCH_2), 5.28 – 5.36 (m, 1H, NCH), 8.36 (t, 3J = 7.5 Hz, 1H, CCHCHCH), 8.48 (d, 3J = 9.0 Hz, 1H, NCOCCHCHCCCH), 8.53 (d, 3J = 7.8 Hz, 1H, OCOCCHCHCHCCCH), 9.08 – 9.16 (m, 2H, H_{arom}), 9.30 – 9.32 (m, 2H, H_{arom}), 10.09 (s, 1H, CCHCCO) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 13.9, 22.8, 27.2, 29.4, 32.4, 32.5, 54.6, 119.1, 120.2, 121.3, 121.5, 122.9, 123.1, 123.8, 124.3, 125.7, 126.4, 126.9, 128.5, 129.5, 130.1, 132.0, 137.7, 138.4, 162.1, 166.9, 167.1 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 265.7 (19370), 295.0 (17180), 347.6 (34520), 361.9 (46660), 438.4 (25500), 477.6 nm (10180).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 502.5 (1.00), 530.1 nm (0.74).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , λ_{exc} = 435 nm, $E_{435\text{nm}} / 1\text{cm}$ = 0.0132, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): Φ = 0.64

MS (DEP/EI): m/z (%) = 598 (12) [M^+], 429 (4), 428 (5), 416 (97) [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{26}$], 415 (100) [$M^+ - \text{H} - \text{C}_{13}\text{H}_{26}$], 356 (3), 345 (6), 344 (17), 343 (25), 299 (5), 298 (5), 273 (2), 272 (4), 55 (3), 42 (7), 37 (3).

HRMS (EI, $\text{C}_{39}\text{H}_{35}\text{NO}_5$):

ber.: 597.2515 [M] $^+$

gef.: 597.2518 Δ = 0.0003

$\text{C}_{39}\text{H}_{35}\text{NO}_5$ (597.7)

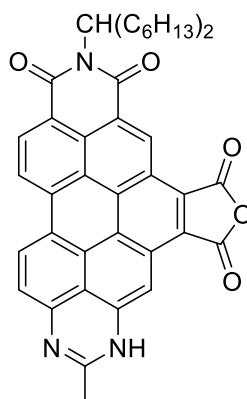
ber. (%): C: 78.37 H: 5.90 N: 2.34

gef. (%): C: 78.12 H: 5.94 N: 2.29

6.22 Synthese verschiedener Amidit-Perylen

6.22.1 2-Methyl-10-(1-hexylheptyl)furo[3',4':2,3]pyrido-

[3',4',5':5,6]pyreno[1,10,9-*fgh*]perimidin-5,7,9,11(3*H*,10*H*)-tetraon (33)^[18]



Eine Suspension von Eisenpulver (34.9 mg, 624 μmol) in EtOH (15.0 mL) wurde unter Lichtausschluss mit 9,10-Dinitro-*N*-(1-Hexylheptyl)benzo[*ghi*]perylen-3,4:6,7-tetracarbonsäure-3,4-dicarboximid-6,7-anhydrid (58.0 mg, 84.3 μmol) und konzentrierter wässriger HCl-Lösung (37%, 1.20 mL, 14.4 mmol). versetzt und 1 h auf unter Rückfluss erhitzt. Im Anschluss wurde die Reaktionsmischung mit wässriger KOH-Lösung (25%) neutralisiert wobei ein Farbumschlag nach Rotviolett zu erkennen war. Der entstandene Niederschlag wurde durch Filtration abgetrennt, das Filtrat im Vakuum vom Lösemittel befreit und 1h bei 100°C getrocknet. Das rotviolette Rohprodukt wurde unter Lichtausschluss säulenchromatographisch an Kieselgel (63 - 200 μm) mit CHCl_3 aufgereinigt, wobei ein gelb-grün fluoreszierender Vorlauf abgetrennt werden konnte. Die Elution des Produkts erfolgte mit einem Laufmittelgemisch aus $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ (10:1) als intensiv rot fluoreszierende Bande. Durch anschließende Umstellung des Laufmittels auf EtOH konnten weitere signifikante Mengen Produkt eluiert werden. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum wurde der erhaltene Rückstand in wenig CHCl_3 aufgenommen und mit Pentan gefällt. Der erhaltene Feststoff wurde filtriert und mehrmals mit n-Pentan und

warmen Wasser gewaschen. Nach dreitägigem Trocknen im Vakuum bei 100°C erhielt man das gewünschte Produkt als violetten Feststoff.

Ausbeute: 29.0 mg (53 %).

R_f (Kieselgel, EtOH): 0.11- 0.89

Schmelzpunkt: > 100°C Zers.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3335.0 (w), 2954.3 (s), 2921.6 (vs), 2851.3 (s), 2360.0 (m), 2336.7 (m), 1828.9 (w), 1760.0 (w), 1688.9 (s), 1652.1 (s), 1607.9 (s), 1581.8 (vs), 1571.6 (vs), 1456.7 (s), 1377.5 (s), 1350.4 (m), 1297.8 (m), 1259.9 (vs), 1172.8 (m), 1144.2 (w), 1092.9 (vs), 1017.8 (vs), 862 (w), 801.4 (vs), 757.5 (m), 667.5 (m) cm^{-1} .

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 0.78 - 0.91 (m, 6H, CH₃), 1.07 – 1.36 (m, 19H, CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃ + NCCH₃), 1.85 – 2.08 (m, 2H, CHCH₂), 2.21 – 2.48 (m, 2H, CHCH₂), 5.23 - 5.38 (m, 1H, NCH), 8.28 - 8.40 (m, 1H, H_{arom}), 8.53 - 8.82 (m, 1H, H_{arom}), 8.85 - 9.01 (m, 1H, H_{arom}), 9.17 - 9.32 (m, 1H, H_{arom}), 9.34 - 9.46 (m, 1H, H_{arom}), 9.70 (s, br, 1H, COCCHCCCO) ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} (E_{rel}) = 370.4 (0.64), 551.8 nm (1.00).

UV/Vis (EtOH): λ_{max} (E_{rel}) = 370.7 (0.58), 565.6 nm (1.00).

UV/Vis (Toluol): λ_{max} (E_{rel}) = 530.0 nm.

Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{max} (I_{rel}) = 591.2 nm

Fluoreszenz (EtOH): λ_{max} (I_{rel}) = 620.4 nm

Fluoreszenz (Toluol): λ_{max} (I_{rel}) = 563.4 (1.00), 612.0 (0.77) nm.

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, λ_{exc} = 435 nm, $E_{435\text{nm}} / 1\text{cm}$ = 0.0132, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): Φ = 0.51.

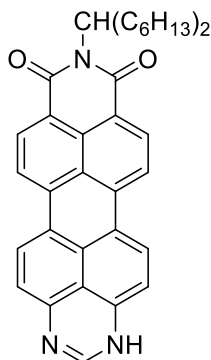
MS (FAB⁺): m/z (%) = 652 (100) [M^+], 516 (50), 470 (100) [M^+ - C₁₃H₂₆], 444 (18), 398 (89).

MS (MALDI, Anthracen): m/z (%) = 652 (100) [M^+], 628 (98), 470 (38) [M^+ - C₁₃H₂₆], 446 (31).

HRMS (FAB⁺, C₄₁H₃₈N₃O₅): ber.: 652.2811 [*M*⁺ + H]

gef.: 652.2824 $\Delta = 0.0013$

6.22.2 9-(1-hexylheptyl)pyrido[3',4',5':6,7]phenaleno[1,2,3-*gh*]perimidin-8,10(1*H*,9*H*)-dion (39)



Methode 1

9,10-Dinitro-*N*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid (10.0 mg, 16.8 μmol) wurde mit Eisen (10.0 mg, 0.18 mmol, 6.2 eq), Methanol (2.50 mL, 61.6 mmol) und 0.20 mL HCl-Lösung (37%) 3 h bei 70°C unter Rückfluss gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Natriumhydroxid neutralisiert, mit 10 mL Wasser versetzt und filtriert. Das Produkt wurde in Chloroform aufgenommen und das überschüssige Lösungsmittel entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (63-200 μm) mit CHCl_3 aufgereinigt. Als die ersten beiden Fraktionen abgetrennt waren, wurde das Eluent zu CHCl_3 /Ethanol (1:1) umgestellt. Das wahrscheinliche Produkt konnte als Lila Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 2.00 mg (3.67 μmol , 22%), lilafarbener Feststoff

Das Produkt konnte nicht analysenrein erhalten werden.

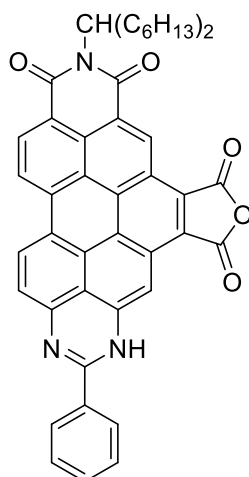
Methode 2

10.0 mg (0.18 mmol, 6.2 eq) Eisen, 10.0 mg (14.5 μ mol, 1.0 eq) 9,10-Dinitro-*N*-(1-hexylheptyl)benzo[*ghi*]perylene-3,4-dicarboximid, 2.50 mL (61.6 mmol) Methanol, 20.0 mg (0.18 mmol, 6.2 eq) CaCl₂ und 1.00 mL Wasser (62.5 mmol) wurden 3 h bei 65°C unter Rückfluss gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Natriumhydroxid neutralisiert, mit 10 mL Wasser versetzt und filtriert. Das Produkt wurde in Chloroform aufgenommen und das überschüssige Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (63-200 μ m) mit CHCl₃ aufgereinigt. Das noch verunreinigte Produkt wurde als lilafarbener Feststoff erhalten.

Eine Ausbeute konnte nicht bestimmt werden.

MS (DEP/EI): m/z (%) = 542.30 [M^+ +H], 557.30 [M^+ +CH₃].

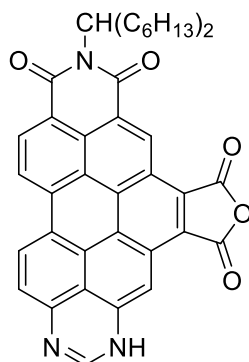
**6.22.3 2-Phenyl-10-(1-hexylheptyl)furo[3',4':2,3]pyrido-
[3',4',5':5,6]pyreno[1,10,9-*fgh*]perimidin-5,7,9,11(3*H*,10*H*)-tetraon
(74)**



9,10-Dinitro-*N*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid (10.0 mg, 16.8 μmol) wurde mit Eisen (10.0 mg, 0.18 mmol), Benzylalkohol (2.50 mL, 24.0 mmol) und 0.20 mL HCl-Lösung (37%) für 3 h bei 130°C unter Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Natriumhydroxid neutralisiert, mit 10 mL Wasser versetzt und filtriert. Das Produkt wurde in Chloroform aufgenommen und das überschüssige Lösungsmittel entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (63-200 μm) mit CHCl_3 aufgereinigt. Nachdem die ersten beiden Fraktionen abgetrennt waren, wurde das Eluent zu CHCl_3 /Ethanol umgestellt. Das Produkt wurde als pinkfarbener Feststoff eluiert.

Ausbeute: 3.00 mg (4.84 μmol , 29%), pinkfarbener Feststoff.

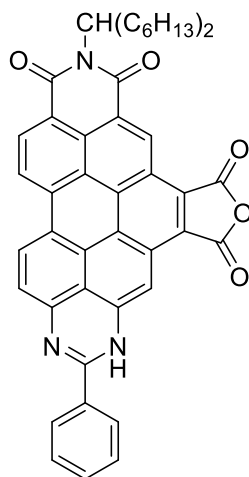
MS (EI): $m/z = 713.30$ [M^+].

6.22.4 2-Methyl-10-(1-hexylheptyl)-furo[3',4':2,3]pyrido[3',4',5':5,6]-pyreno[1,10,9-*fgh*]perimidin-5,7,9,11(3*H*,10*H*)-tetraon (73)

9,10-Dinitro-*N*-(1-hexylheptyl)benzo[*ghl*]perylene-3,4-dicarboximid (10.0 mg, 14.5 μmol) und Eisen (10.0 mg, 0.18 mmol), , 2.50 mL (61.6 mmol) Methanol und 0.20 mL HCl-Lösung (37%) wurden 3 h bei 65°C unter Rückfluss gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Natriumhydroxid neutralisiert, mit 10 mL Wasser versetzt und filtriert. Das Produkt wurde in Chloroform aufgenommen und das überschüssige Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (63-200 μm) mit CHCl_3 aufgereinigt.

Ausbeute: 3 mg (32%) als lila Feststoff.

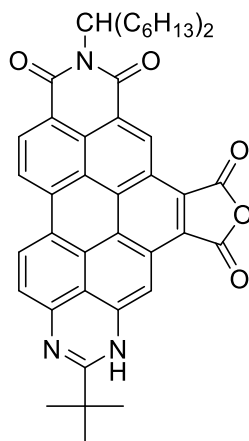
MS (EI): m/z = 637.09 [M^+], 650.93 [$M^+ + \text{CH}_3$].

6.22.5 2-Phenyl-10-(1-hexylheptyl)-furo[3',4':2,3]pyrido-[3',4',5':5,6]-pyreno[1,10,9-*fgh*]perimidin-5,7,9,11(3*H*,10*H*)-tetraon (74)

10.0 mg (0.18 mmol, 6.2 eq) Eisen, 10.0 mg (14.5 μ mol, 1.0 eq) 9,10-Dinitro-*N*-(1-hexylheptyl)benzo[*gh*]perylen-3,4-dicarboximid-6,7-anhydrid, 2.50 mL (24.0 mmol) Benzylalkohol und 0.20 mL HCl-Lösung (37%) wurden für 3 h bei 100°C und weitere 2 h bei 130°C unter Rückfluss gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Natriumhydroxid neutralisiert, mit 10 mL Wasser versetzt und filtriert. Das Produkt wurde in Chloroform aufgenommen und das überschüssige Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (63-200 μ m) mit CHCl_3 aufgereinigt.

Ausbeute: 1.00 mg (1.40 μ mol, 9.6%) als pinker Feststoff.

MS (EI): m/z = 713.30 [M^+], 530.94 [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{26}$], 531.94 [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{26} + \text{H}$].

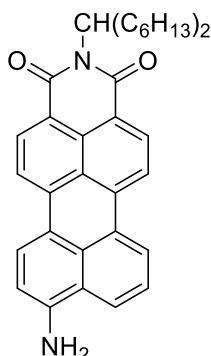
6.22.6 2-(*tert*-Butyl)-10-(1-hexylheptyl)-furo[3',4':2,3]pyrido-[3',4',5':5,6]-pyreno[1,10,9-*fgh*]perimidin-5,7,9,11(3*H*,10*H*)-tetraon (75)

Eisen (10.0 mg 0.18 mmol) 9,10-Dinitro-*N*-(1-hexylheptyl)benzo[*ghi*]perylene-3,4-dicarboximid-6,7-anhydrid (10.0 mg, 14.6 μ mol) und Neopentylalkohol (2.10 g, 28.8 mmol) wurden 15 min bei 50°C erhitzt bis der Neopentylalkohol geschmolzen war. Anschließend wurde 0.20 mL HCl-Lösung (37%) zur Reaktionslösung gegeben und 1 d bei 120°C unter Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde dreimal mit je 50 mL Chloroform extrahiert und anschließend das Lösemittel entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (63-200 μ m) mit CHCl₃ aufgereinigt. Nachdem die ersten drei Fraktionen abgetrennt waren, wurde das Eluent auf Chloroform/Ethylacetat (10:1) umgestellt. Es wurden 3 fluoreszierende und eine nicht-fluoreszierende Fraktion erhalten, wobei die dritte fluoreszierende Fraktion das Produkt beinhaltete.

Ausbeute: 1.00 mg (9.9 %) als lila Feststoff.

MS (EI): m/z = 693.24 [M^+], 694.25 [$M^+ + H$], 544.86 [$M^+ - C_8H_6 - C_4H_2O_3$]

6.23 MIM-Monoamins (41) ausgehend von der MIM-Monosäure (8)



Methode 1

8-Nitro-2-(1-hexylheptyl)-1*H*-benzo[5,10]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3(2*H*)-dion (150 mg, 0.274 mmol) und Zinn(II)chlorid Dihydrat (227 mg, 1.0 mmol) wurden in einer Mischung aus 10 mL konzentrierter HCl und 20 mL Methanol gelöst und für vier Stunden bei 80 °C gerührt. Die noch warme Reaktionsmischung wurde auf Eis gegossen, mit Na₂CO₃ neutralisiert, in Chloroform aufgenommen und das Lösungsmittel entfernt. Das violette Rohprodukt der Reaktion wird mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (63 – 200 µm) in CHCl₃ aufgereinigt und dabei als intensiv violette, zweite Bande isoliert. Als orange, erste Bande wurde das Edukt zurückgewonnen.

Ausbeute: 72.0 mg (51%) blauer Feststoff.

Methode 2

N-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid-9-carbonsäure (75 mg, 0.14 mmol) wurde in 3 mL CHCl₃ gelöst und 0.3 mL konzentrierte Schwefelsäure zugegeben. NaN₃ (17.0 mg, 0.26 mmol) wurde bei Raumtemperatur hinzugefügt, die Reaktionsmischung wurde nachfolgend auf 50 °C erhitzt, nach 2 h auf Eiswasser gegossen und mit Na₂CO₃ neutralisiert. Die Reaktionsmischung wurde in CHCl₃ aufgenommen und das Lösungsmittel *in vacuo* fast bis zur Trockne entfernt. Das violette Rohprodukt der Reaktion wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (63 – 200 µm) in CHCl₃ aufgereinigt und wurde dabei als intensive violette Bande isoliert. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das Produkt als violetter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 33 mg (45 %).

Methode 3

tert-Butyl(1,3-dioxo-2-(1-hexylheptyl)-2,3-dihydro-1H-benzo[5,10]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-8-yl)carbammat (100 mg, 0.161 mmol) wurde in 5 mL Trifluoressigsäure gelöst und 3 h bei 50 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde abgekühlt, auf Wasser gegossen und mit NaHCO₃ neutralisiert. Das Rohprodukt der Reaktion wurde in CHCl₃ aufgenommen, mit Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das violette Rohprodukt der Reaktion wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (63 – 200 µm) in CHCl₃ aufgereinigt und dabei als intensiv violette, erste Bande isoliert.

Ausbeute: 77.1 mg (92%) blauer Feststoff.

R_f (Kieselgel, CHCl₃): 0.3

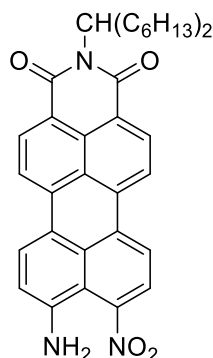
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 0.80 (t, ³J(H,H) = 8.0 Hz, 6 H, 2 x CH₃), 1.16 – 1.40 (m, 16 H, 8 x CH₂), 1.81 – 1.86 (m, 2 H, β -CH₂), 2.20 – 2.27 (m, 2 H, β -CH₂), 4.59 (s, 2 H, NH₂), 5.16 – 5.21 (m, 1 H, N-CH), 6.82 (d, ³J(H,H) = 8.0 Hz, 1 H, CH_{aromat.}), 7.52 (t, ³J(H,H) = 7.8 Hz, 1 H, CH_{aromat.}), 7.78 (d, ³J(H,H) = 8.0 Hz, 1 H, CH_{aromat.}), 8.08 (d, ³J(H,H) = 8.0 Hz, 1 H, CH_{aromat.}), 8.17 (d, ³J(H,H) = 8.0 Hz, 1 H, CH_{aromat.}), 8.24 (d, ³J(H,H) = 8.0 Hz, 1 H, CH_{aromat.}), 8.36 (d, J(H,H) = 7.8 Hz, 1 H, CH_{aromat.}), 8.41 – 8.50 (m, 2 H, 2 x CH_{aromat.}) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 14.0, 22.6, 26.7, 26.9, 29.3, 29.7, 31.8, 32.4, 54.2, 76.7, 76.9, 77.2, 77.6, 110.9, 117.7, 119.3, 119.9, 123.0, 123.3, 124.2, 125.6, 125.9, 126.1, 128.7, 129.7, 130.2, 130.8, 131.4, 131.6, 132.2, 137.2, 138.0, 145.6, 164.4, 165.3 ppm.

MS (DEP/EI): *m/z* (%) = 519 (11.5), 518 [*M*⁺] (30.7), 501 [*M*⁺ - OH] (6.7), 338 (7.0), 337 (37.9), 336 [*M*⁺ - C₁₆H₂₆] (100), 292 (6.7), 291 (10.8), 264 (7.8).

HRMS (EI, C₄₃H₄₃NO₄): Ber.: *m/z*: 518.2933

Gef.: *m/z*: 518.2942; Δ = + 0.0009.

6.24 9-Amino-10-nitro-*N*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4 dicarboximid (43)

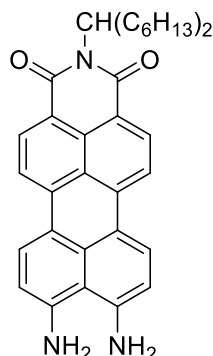
9-Amino-*N*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid (10 mg, 19.3 μmol) wurde in 2 mL konzentrierter Schwefelsäure (96 %) gelöst. Eine Lösung aus 1.2 mg (21.2 μmol) rauchender Salpetersäure (> 96%, $\rho = 1.920 \text{ g/mL}$) in 1 mL konzentrierter Schwefelsäure (96%) wurde unter Rühren bei 0 °C tropfenweise unter Lichtausschluss zugegeben. Nach zweistündigem Rühren bei 0 °C wurde die Reaktionsmischung auf Eiswasser gegossen und nachfolgend mit CHCl_3 extrahiert. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt und das violette Rohprodukt der Reaktion mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (63 – 200 μm) in CHCl_3 aufgereinigt. Das Produkt wurde als intensive violette Bande isoliert, das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt und das Produkt als violetter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 8.8 mg (15.6 μmol , 81 %)

R_f (Kieselgel, EtOH/CHCl_3 (1:10)): 0.35.

MS (MALDI, Anthracen): m/z : 563 [M^+].

Das Produkt wurde ohne weitere Aufreinigungsschritte **42** umgesetzt.

6.25 9,10-Diamino-*N*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid (42)

9-Amino-10-nitro-*N*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid (10 mg, 17.7 μ mol) wurden in 2 mL MeOH gelöst, und Eisenpulver (2 mg, 3.6 mmol) 0.3 mL (3.6 mmol) wässrige HCl-Lösung (37%) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 2 h unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde mit KOH-Lösung neutralisiert und in CHCl₃ aufgenommen. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt und das violette Rohprodukt der Reaktion mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (63 – 200 μ m) in CHCl₃/EtOH (10:1) aufgereinigt. Das Produkt wurde als intensiv violette Bande eluiert.

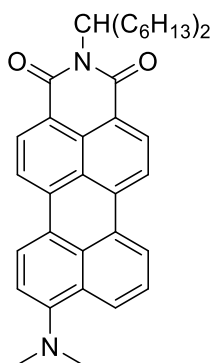
Ausbeute: 7.0 mg (13.1 μ mol, 74 %) als blau-violetter Feststoff.

R_f (Kieselgel, EtOH/CHCl₃ (1:10)): 0.35

MS (MALDI, Anthracen): m/z = 533 [M^+].

HRMS (EI, C₃₅H₄₀N₃O₂): Ber.: m/z : 534.3120;

Gef.: m/z : 534.3073 . Δ = -0.0047.

6.26 9-(*N,N'*-Dimethylamino)-*N*-(1-hexylheptyl)-perylene-3,4-dicarboximid (45)

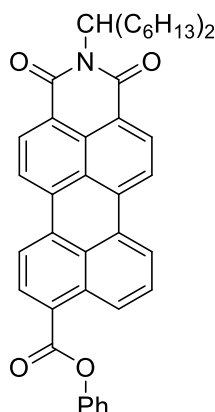
9-Amino-*N*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid (20 mg, 38.5 μmol) wurden in 2 mL Ameisensäure gelöst und auf 0 °C gekühlt. Es wurde 1 mL (27.3 mmol) Formaldehyd zugegeben und die Reaktionsmischung für 5 h auf 120 °C unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde in CHCl_3 aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel wurde in vacuo entfernt und das violette Rohprodukt der Reaktion mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (63 – 200 μm) in EtOH/ CHCl_3 (1:10) aufgereinigt. Das Produkt wurde als intensive violette Bande eluiert, das Lösungsmittel in vacuo entfernt und das Produkt als violetter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 13.1 mg (23.9 μmol , 62 %).

R_f (Kieselgel, EtOH/ CHCl_3 (1:10)): 0.3

MS (MALDI, Anthracen): m/z : 546 [M^+], 532 [$M^+ - \text{CH}_3 + \text{H}$].

6.27 *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid-9-carbonsäurephenolester (49)



N-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid-9-carbonsäure (20 mg, 36.5 μmol) wurden in 5.0 g Phenol und wenig konz. H_2SO_4 gelöst und 48 h bei 180 °C unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde in CHCl_3 aufgenommen und mit NaOH (2 M) gewaschen. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt und das gelbe Rohprodukt mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (63 – 200 μm) in CHCl_3 aufgereinigt. Das Produkt wurde als intensive gelbe Band eluiert und, nach Entfernung des Lösungsmittels als gelber Feststoff erhalten.

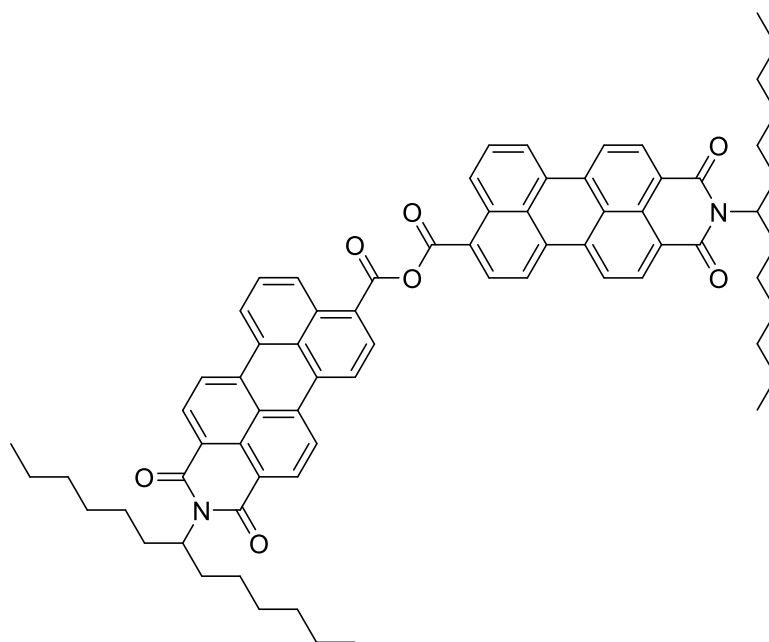
Ausbeute: 13.6 mg (60 %)

R_f (Kieselgel, CHCl_3): 0.4

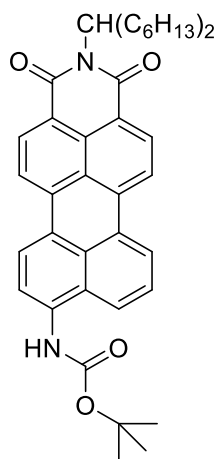
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 0.80 – 0.87 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 8.0 Hz, 6 H, 2 x CH_3), 1.20 – 1.31 (m, 16 H, 8 x CH_2), 1.82 – 1.87 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.21 – 2.26 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 5.15 – 5.20 (m, 1 H, *N*-CH), 7.30 – 7.33 (m, 3 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.49 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.8 Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.75 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 8.0 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.45 – 8.54 (m, 5 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.62 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.0 Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 9.11 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.0 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$) ppm.

MS (DEP/EI): m/z (%) = 626 [$M^+ + \text{H}$] (3), 625 [M^+] (11), 530 (66), 348 (24), 321 (20), 207 (22), 149 (20), 111 (32), 97 (46), 85 (58), 71 (72), 57 (100).

6.28 Nicht erfolgreiche Darstellung von Bis[*N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid-9-carbonsäure]anhydrid (50)



N-(1-Hexylheptyl)perylene-*N*-3,4-dicarboximid-9-carbonsäure (20 mg, 36.5 μmol) wurden in 10 g Imidazol gelöst und für 20 h bei 180 °C unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde in CHCl_3 aufgenommen und mit wässriger HCl-Lösung (2 M) gewaschen. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt und die Reaktionsmischung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (63 – 200 μm) in CHCl_3 aufgereinigt. Es wurde das Edukt der Reaktion als orange Bande mit einer Mischung aus Chloroform/Ethanol (1:1) eluiert, das gewünschte Produkt konnte nicht erhalten werden.

6.29 *tert*-Butyl(1,3-dioxo-2-(1-hexylheptyl)-2,3-dihydro-1*H*-benzo[5,10]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-8-yl)carbamate (46)^[16]

1,3-Dioxo-2-(1-hexylheptyl)-2,3-dihydro-1*H*benzo[5,10]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-8-carbonsäure (150 mg, 0.274 mmol), Diphenylphosphorylazid (150 mg, 0.545 mmol,) und Triethylamin (120 mg, 1.19 mmol) wurden in 15 mL *tert*-Butylalkohol gelöst und 72 h bei 100 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde abgekühlt und auf Eiswasser gegossen. Es wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt und das Reaktionsgemisch in Chloroform aufgenommen. Die Reaktionsmischung wurde mehrfach mit Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das violette Rohprodukt der Reaktion wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (63 – 200 µm) in CHCl₃/EtOH (50:1) aufgereinigt. Das Produkt der Reaktion wird als intensiv rote, erste Bande eluiert

Ausbeute: 99.1 mg (70%) roter Feststoff.

Schmelzpunkt: 175 °C.

R_f (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 50:1) = 0.72.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3346.9 (w), 2952.9 (m), 2920.3 (m), 2854.4 (m), 1693.1 (s), 1642.0 (s), 1592.4 (m), 1574.4 (m), 1529.7 (m), 1511.1 (m), 1499.1 (m), 1477.2 (m), 1459.1 (m), 1412.9 (w), 1392.4 (m), 1353.7 (s), 1333.0 (m), 1315.2 (m), 1293.8 (m), 1240.3 (s), 1213.7 (m), 1191.0 (m), 1152.4 (s), 1107.6 (m), 1065.8 (m), 1050.8 (m), 961.7 (w), 896.6 (w), 852.9 (w), 844.9 (m), 827.0 (w), 808.0 (s), 775.0 (m), 759.8 (m), 750.7 (s), 733.3 (m), 677.3 (w) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 0.82 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 8.0 Hz, 6 H, 2 x CH_3), 1.22 – 1.41, (m, 16 H, 8 x CH_2), 1.62 (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.86 – 1.91 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.23 – 2.29 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 5.16 – 5.21 (m, 1 H, $N\text{-CH}$), 7.07 (s, 1 H, NH) 7.50 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.8 Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.80 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 7.9 Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.06 – 8.21 (m, 4 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.43 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.2 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 14.0, 22.6, 27.0, 28.4, 29.3, 29.7, 31.8, 32.4, 54.4, 81.5, 118.4, 119.4, 120.0, 122.5, 123.4, 124.2, 124.7, 126.0, 126.1, 126.5, 128.2, 129.7, 129.8, 130.7, 131.0, 131.5, 131.8, 135.7, 136.4, 136.6, 152.8, 164.1, 165.1 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 528.8 nm (31100).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 528 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 603.0 (1.00), 638.0 nm (0.88).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , λ_{exc} = 435 nm, $E_{435\text{nm}} / 1\text{cm}$ = 0.0132, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): Φ = 0.65.

MS (DEP/El): m/z (%) = 618 [M^+] (2), 562 [$M^+ - \text{C}_4\text{H}_8$] (6), 518 [$M^+ - \text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9$] (48), 336 [$M^+ - \text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9$, $\text{C}_{13}\text{H}_{26}$] (100).

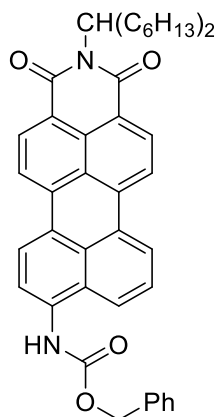
HRMS (El, $\text{C}_{40}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_4$): Ber.: m/z : 618.3458; Δ = + 0.0001.

Gef.: m/z : 618.3459.

$\text{C}_{40}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_4$ (618.8): ber.: C 77.64 H 7.49 N 4.53;

gef.: C 77.20 H 7.73 N 4.32.

6.30 Benzyl(1,3-dioxo-2-(1-hexylheptyl)-2,3-dihydro-1*H*-benzo-[5,10]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-8-yl)carbammat (48)



1,3-Dioxo-2-(1-hexylheptyl)-2,3-dihydro-1*H*benzo[5,10]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-8-carbonsäure (75.0 mg, 0.137 mmol), Diphenylphosphorylazid (100 mg, 0.363 mmol,) und Triethylamin (80.2 mg, 0.792 mmol) wurden in 10 mL Benzylalkohol gelöst und 48 h bei 100 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde abgekühlt, auf Eiswasser gegossen und zwei Stunden gerührt. Das ausgefallene Rohprodukt wurde abfiltriert und bei 110 °C an Luft getrocknet. Nachfolgend wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (63 – 200 µm) in CHCl₃ aufgereinigt. Das Produkt der Reaktion wird als intensiv rote, zweite Bande eluiert.

Ausbeute: 52.4 mg (60%) roter Feststoff.

Schmelzpunkt: 158 – 159 °C.

R_f (Kieselgel, Chloroform) = 0.60.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3320.6 (w), 2924.3 (m), 2854.5 (w), 1689.5 (s), 1642.8 (s), 1593.6 (m), 1574.5 (m), 1537.3 (s), 1518.1 (m), 1504.2 (m), 1479.3 (w), 1464.5 (w), 1454.3 (w), 1413.3 (w), 1393.0 (w), 1354.9 (s), 1334.6 (m), 1296.0 (m), 1233.1 (s), 1209.6 (s), 1178.4 (m), 1109.7 (m), 1096.6 (m), 1050.1 (m), 1027.8 (w), 963.8 (w), 898.8 (w), 858.6 (w), 839.6 (m), 825.6 (m), 807.6 (s), 787.5 (w), 768.6 (m), 759.2 (w), 742.1 (s), 735.3 (m), 693.6 (s), 676.0 (w), 662.5 (m) cm⁻¹.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 0.82 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 8.0 Hz, 6 H, 2 x CH_3), 1.22 – 1.37, (m, 16 H, 8 x CH_2), 1.82 – 1.90 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.20 – 2.29 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 5.15 – 5.22 (m, 1 H, $N\text{-CH}$), 5.32 (s, 2 H, $\text{OCH}_2\text{-Ph}$), 7.23 (s, 1 H, NH), 7.39 – 7.50 (m, 5 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.55 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.9 Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.80 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.3 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.11 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.1Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.20 – 8.36(m, 4 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.48 (s, 2 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 14.0, 14.1, 22.6, 22.7, 26.9, 27.0, 29.2, 29.3, 29.7, 31.8, 31.9, 32.4, 54.4, 67.7, 67.8, 76.5, 77.1, 77.2, 119.7, 120.2, 122.5, 123.6, 124.1, 126.1, 126.9, 128.3, 128.6, 128.7, 129.7, 129.8, 135.0, 135.7, 153.7 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 268.6 (28600), 514.4 nm (33200).

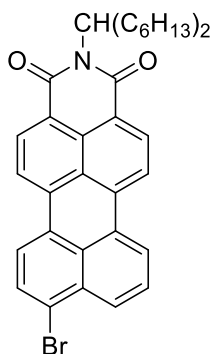
Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 532.4 (1.00), 571.6 nm (0.65).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , λ_{exc} = 435 nm, $E_{435\text{nm}} / 1\text{cm}$ = 0.0132, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): Φ = 0.81.

MS (FAB^+): m/z (%) = 654 [$M^+ + \text{H}$], 562, 518 [$M^+ - \text{CO}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$].

HRMS (EI, $\text{C}_{43}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_4$): Ber.: m/z : 652.3301

Gef.: m/z : 652.3300. Δ = - 0.0001.

6.31 8-Bromo- *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid (32)^[19]

2-(1-Hexylheptyl)-1*H*-benzo[5,10]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3(2*H*)-dion (200 mg, 0.398 mmol) wurde in 20 mL CHCl₃ gelöst und auf 40 °C erhitzt. Es wurden 40 µL (0.791 mmol) Brom hinzugefügt und die Reaktion 2.5 h auf 40 °C gehalten. Die Reaktionsmischung wurde abgekühlt und auf gesättigte Na₂S₂O₃-Lösung gegeben. Das Rohprodukt wird in CHCl₃ aufgenommen und mit gesättigter Na₂S₂O₃-Lösung und Wasser gewaschen. Es wurde über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt. Das orange Rohprodukt der Reaktion wurde Säulenchromatographisch an Kieselgel (63 – 200 µm) in Toluol aufgereinigt und dabei als intensiv orange, zweite Bande isoliert. Zuvor wird das Edukt der Reaktion als intensiv orange, erste Bande isoliert.

Ausbeute: 169 mg (73%) oranger Feststoff

R_f (Kieselgel, Toluol): 0.63.

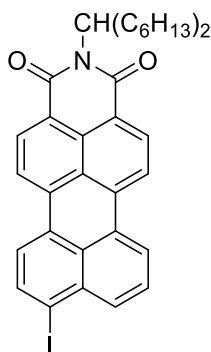
^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 14.1, 22.6, 26.9, 27.0, 29.2, 29.3, 29.7, 30.2, 31.4, 31.7, 31.8, 32.4, 54.5, 120.2, 120.5, 121.2, 122.0, 123.3, 124.0, 125.8, 126.0, 127.9, 128.8, 128.9, 129.4, 129.6, 129.7, 131.0, 131.8, 132.7, 135.8, 136.0 ppm.

MS (DEP/EI): m/z (%) = 583 [M^+ + H], 401 [M^+ - $\text{C}_{13}\text{H}_{26}$], 321 [M^+ - Br, $\text{C}_{13}\text{H}_{26}$].

HRMS (EI, $\text{C}_{43}\text{H}_{43}\text{NO}_4$):

Ber.: m/z : 581.1929; Δ = + 0.0015.

Gef.: m/z : 581.1944.

6.32 8-Iodo- *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid (50)**Methode 1:**

8-Amino-2-(1-hexylheptyl)-1H-benzo[5,10]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3(2*H*)-dion (40.0 mg, 77.2 μmol) wurde in 2 mL Acetonitril suspendiert und es wurden 500 mg *p*-Toluolsulfonsäure unter Kühlung auf 10 °C hinzugefügt. Es wurde 1 mL einer gesättigten Lösung aus Kaliumiodid und Natriumnitrit hinzugetropft, eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, die Reaktionsmischung auf gesättigte $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung gegeben und mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung neutralisiert. Das Rohprodukt der Reaktion wird in CHCl_3 aufgenommen, dreifach mit Wasser gewaschen und mit MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt. Nachfolgend wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (63 – 200 μm) in CHCl_3 aufgereinigt. Das Produkt der Reaktion wird als erste, orange Bande erhalten.

Ausbeute: 9.0 mg (18%) oranger Feststoff.

Methode 2:

8-Amino-2-(1-hexylheptyl)-1H-benzo[5,10]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3(2*H*)-dion (40.2 mg, 77.6 μmol) wurden in 3 mL konz. wässriger HI (57%) gelöst und NaNO_2 (15.1 mg, 0.219 mmol) unter Eiskühlung hinzugefügt. Es wurde 2 h unter Eiskühlung gerührt und nachfolgend Kaliumiodid (66.1 mg, 0.398 mmol) hinzugefügt. Es wird für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf gesättigte $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung gegossen und mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung neutralisiert. Die Reaktionsmischung wurde in CHCl_3 aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Produkt der Reaktion wurde mittels

Säulenchromatographie an Kieselgel (63 – 200 μm) in CHCl_3 aufgereinigt und als intensiv orange Bande erhalten.

Ausbeute: 14.6 mg (29%) oranger Feststoff.

R_f (Kieselgel, CHCl_3): 0.81.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 0.82 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 8.0 Hz, 6 H, 2 x CH_3), 1.20 – 1.35, (m, 16 H, 8 x CH_2), 1.82 – 1.87 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.24 – 2.28 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 5.18 – 5.21 (m, 1 H, $N\text{-CH}$), 7.63 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.2 Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.90 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.2 Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.39 – 8.47 (m, 5 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.58 (s, 2 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$) ppm.

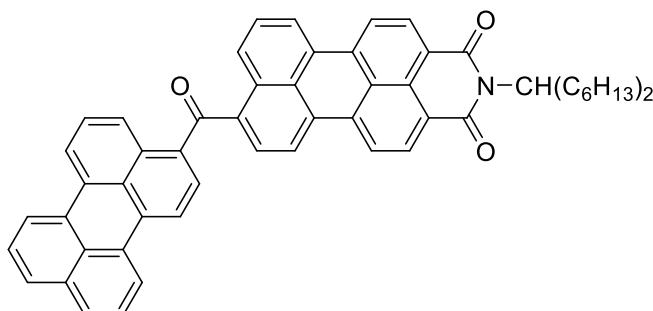
$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 14.0, 14.1, 22.6, 22.7, 27.0, 29.2, 29.3, 29.4, 29.7, 30.2, 31.4, 31.8, 31.9, 32.4, 54.4, 120.2, 120.5, 120.8, 123.6, 124.0, 124.3, 126.3, 126.7, 128.0, 128.4, 129.3, 129.8, 130.0, 130.8, 134.3, 135.1, 138.7 ppm.

MS (DEP/EI): m/z (%) = 629 [M^+] (24), 503 [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{26}$] (100), 321 [$M^+ - \text{Br}$, $\text{C}_{13}\text{H}_{26}$].

HRMS (EI, $\text{C}_{43}\text{H}_{43}\text{NO}_4$): Ber.: m/z : 629.1791

Gef.: m/z : 629.1777. Δ = - 0.0014.

6.33 8-(Perylen-3-carbonyl)-*N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid (52)



1,3-Dioxo-2-(1-hexylheptyl)-2,3-dihydro-1Hbenzo[5,10]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-8-carbonsäure (63.2 mg, 0.116 mmol) wurde in 5 mL SOCl_2 gelöst und 4.5 h unter Schutzgas (N_2) auf 95 °C erhitzt. Anschließend wurde Überschüssiges SOCl_2 abdestilliert und das Produkt im Vakuum bei 95 °C getrocknet. Es wurde Perylen (35.7 mg, 0.142 mmol) hinzugefügt und die Reaktionsmischung im Eisbad gekühlt. Danach wurden (60.5 mg, 0.454 mmol) AlCl_3 hinzugefügt und in 10 mL Dichlormethan gelöst. Die Eiskühlung wurde entfernt und die Reaktion für 3 d unter Schutzgas bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde anschließend mit 2 M HCl versetzt und in CHCl_3 aufgenommen. Die organische Phase wird abgetrennt, das Lösungsmittel in vacuo entfernt und das rote Rohprodukt der Reaktion mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (63 – 200 μm) in CHCl_3 aufgereinigt. Das Produkt wurde als intensiv orange, dritte Bande erhalten.

Ausbeute: 14.0 mg (16%) oranger Feststoff.

R_f (Kieselgel, CHCl_3): 0.64.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3051.6 (w), 2951.5 (w), 2921.7 (m), 2852.2 (m), 2360.9 (w), 2332.0 (w), 1712.6 (w), 1690.4 (s), 1649.9 (s), 1615.9 (w), 1589.6 (s), 1576.0 (m), 1519.1 (w), 1505.0 (m), 1456.3 (m), 1409.9 (m), 1392.1 (w), 1375.0 (w), 1349.8 (s), 1319.6 (m), 1291.8 (m), 1245.0 (s), 1200.0 (m), 1179.6 (m), 1136.3 (m), 1121.9 (m), 1104.8 (m), 1077.3 (m), 1051.9 (m), 1033.9 (m), 972.8 (w), 899.1 (w), 840.1 (m), 810.0 (s), 767.9 (m), 750.4 (s), 724.5 (m), 683.8 (m), 667.3 (m) cm^{-1} .

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 264.4, 483.8, 510.4 nm.

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 533.1 (1.00), 569.0 (0.61) nm.

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , λ_{exc} = 435 nm, $E_{435\text{nm}} / 1\text{cm}$ = 0.0132, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): Φ = 0.39.

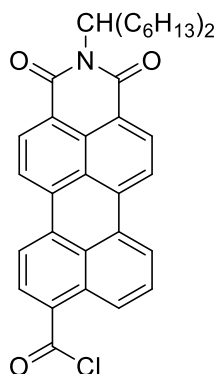
MS (FAB^+): m/z (%) = 783 [M^+ + H] (5), 577 (44), 395 (100).

HRMS (EI, $\text{C}_{56}\text{H}_{47}\text{NO}_3$):

Ber.: m/z : 781.3556.

Gef.: m/z : 781.3751. Δ = + 0.0195

6.34 Säurechlorid der MIM-Monosäure (8)^[5]



1,3-Dioxo-2-(1-hexylheptyl)-2,3-dihydro-1*H*-benzo[5,10]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-8-carbonsäure (150 mg, 274 μmol) wurde in 10 mL SOCl_2 gelöst und 4.5 h unter Schutzgas (N_2) auf 95 °C erhitzt. Anschließend wurde Überschüssiges SOCl_2 abdestilliert und das Produkt im Vakuum bei 95 °C getrocknet. Das Rohprodukt der Reaktion mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (63 – 200 μm) in CHCl_3 aufgereinigt.

Ausbeute: 135 mg (~87%) als roter Feststoff.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 512.7 nm

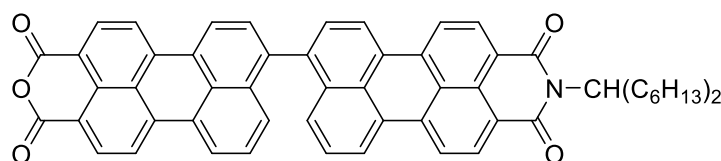
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 0.83 (t, 6 H), 1.37 – 1.23 (m, 16 H), 1.87 (m, 2 H), 2.25 (m, 4 H), 8.64 – 8.57 (m, 3 $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 8.77 (d, J = 8.6 Hz, 1 H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 14.0, 22.6, 27.0, 29.2, 31.8, 32.4, 54.7, 121.5, 121.6, 122.6, 124.0, 127.5, 126.2, 128.4, 129.5, 129.6, 129.8, 130.4, 131.9, 135.1, 135.8, 163.8, 164.8, 167.0 ppm.

MS (DEP/El): m/z (%) = 567 (29), 566 (25), 565 (76) [M^+], 548 (9) [M^+ - OH], 531 (7), 530 (8) [M^+ - Cl], 386 (22), 385 (50), 384 (67), 383 (100) [M^+ - $\text{C}_{13}\text{H}_{26}$], 350 (10), 349 (38), 348 (94) [383 - Cl], 322 (10), 321 (44), 320 (33) [348 - CO], 275 (8), 207 (33).

HRMS (El, $\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{NO}_3\text{Cl}$): Ber.: 565.2383

Gef.: 565.2394 Δ = 0.0011

6.35 9,10'-*N*-(1-Hexylheptyl)biperylen-9,10-dicarboximid-dicarbonsäureanhydrid (BiMIMA) (54)

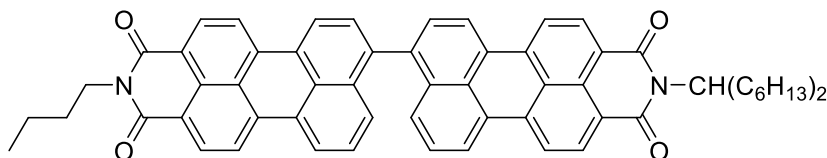
Zu 10.5 mL 2-Methyl-2-butanol wurde 9,9'-Bis[*N*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid] (29.7 mg, 0.030 mmol) gegeben und 30 Minuten unter Rückfluss auf 110 °C erhitzt. Nach Zugabe von Kaliumhydroxidpulver (15.6 mg, 0.236 mmol, 83% rein) (Siedeverzug!) wurde das dunkelrote Reaktionsgemisch weitere 15 Minuten bei 110 °C gerührt und im Anschluss mit 50 mL 2 M Salzsäure versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde daraufhin auf zusätzliche 100 mL 2 M Salzsäure gegeben und die Reaktion gestoppt. Anschließend wurde mit konz. HCl neutralisiert. Durch Zugabe von wenig Ethanol als Emulgator wurde ein dunkelroter Niederschlag ausgefällt der anschließend abgetrennt und mit Wasser gewaschen wurde. Die Aufreinigung des getrockneten Rohprodukts erfolgte säulenchromatographisch mit Chloroform an Kieselgel. Regeneration der ersten Fraktion liefert reines Edukt, das gewünschte Produkt wurde als fluoreszierende zweite Bande eluiert. Nach Entfernen des Lösemittels wurde das Produkt als violetter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 3.4 mg (0.004 mmol, 14 %).

R_f (Kieselgel, CHCl₃): 0.3.

MS (FAB⁻): *m/z* (%) = 824.2 [*M*+H].

6.36 9,9'-*N*-(1-hexylheptyl)-*N'*-(*n*-butylamino)biperylen-3,4,13,14-carboximid (55)



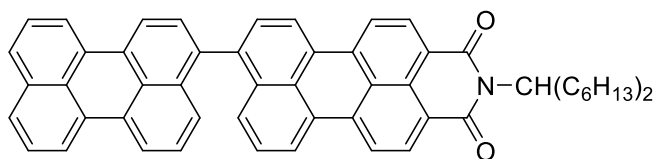
Es wurde 9,10'-*N*-(1-Hexylheptyl)biperylen-9,10-dicarboximid-dicarbonsäureanhydrid (0.004 g, 0.005 mmol) und *n*-butylamin (0.048 g, 0.055 mmol) in 5 g Imidazol bei 100°C gelöst. Anschließend wurde die Reaktion auf 140 °C 4 h erhitzt. . Das noch warme Reaktionsgemisch wurde mit 5 mL Ethanol versetzt. Die Reaktionsmischung wurde auf 500 mL 2 M Salzsäure gegossen. Der ausgefallene Feststoff wurde abgenutscht, über Nacht getrocknet und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (Korngröße 40-63 µm) mit CHCl₃ als Laufmittel aufgereinigt.

Ausbeute: ~6 mg (80%) als roter Feststoff.

MS (MALDI, Anthracen): $m/z = 879.1 [M^+]$.

HRMS (EI, C₆₁H₅₄N₂O₄): **Ges.: 878.4078**
Gef.: 878.4077 Δ=0.0001

C₆₁H₅₄N₂O₄ (878.4): Ber.: C 83.34, H 6.19, N 3.19
Gef.: C 79.00, H 6.49, N 2.92

6.37 9-*N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid-*peri*-perylene (59)

Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss wurden 9,10'-*N*-(1-Hexylheptyl)biperylen-9,10-dicarboximid-dicarbonsäureanhydrid (13 mg, 0.016 mmol) und Kupferpulver (2.0 mg, 0.032 mmol) und Kupfer(I)acetat (0.016 g, 0.080 mmol) in 3 mL 3-picolin suspendiert und anschließend 24 h bei 160°C unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde auf 500 mL 2 M Salzsäure gegossen. Der ausgefallene Feststoff wurde abgenutscht, über Nacht getrocknet und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (Korngröße 40-63 µm) mit CHCl₃ als Laufmittel aufgereinigt.

Ausbeute: 2 mg (23%) orangener Feststoff.

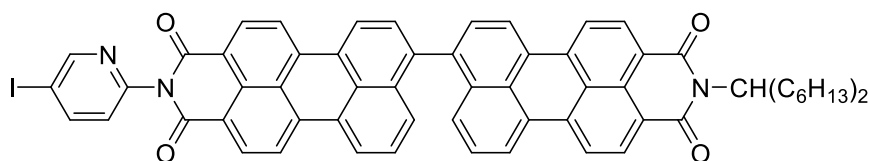
MS (MALDI, Anthracen): m/z (%) = 753.5 [M^+].

MS (DEP/EI): m/z (%) = 754.4 (54), 753.3 [M^+] (76), 572.1 (48), 571, 1 (70), 569.1 (35), 207.0 (34), 111.1 (30), 109.1 (30), 97. 1 (55), 95.1 (51), 85.1 (30), 83.1 (58), 81.1 (52), 79.0 (26), 71.1 (54), 70.1 (45), 69.1 (100), 67.1 (40), 57.0 (85), 56.1 (43), 55.0 (94), 43.1 (78), 42.0 (26), 41.0 (85).

HRMS (EI, C₅₅H₄₇NO₂):

Ber.: 753.3601

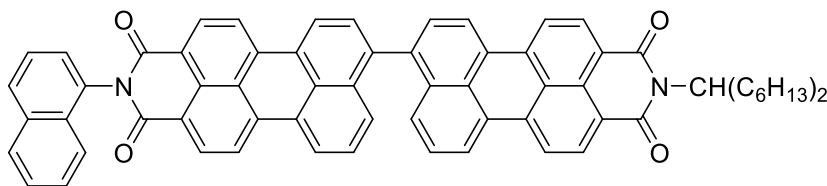
Gef.: 753.3597 Δ = 0.0004

6.38 9,9'-*N*-(1-Hexylheptyl)-*N'*-(2-amino-5-iodpyridin)diperylen-3,4,13,14-carboximid (56)

Es wurde 9,10'-*N*-(1-Hexylheptyl)biperylen-9,10-dicarboximid-dicarbonsäureanhydrid (0.007 g, 0.009 mmol) und 2-amino-5-iodopyridin (0.021 g, 0.095 mmol) in 5 g Imidazol bei 100°C gelöst. Anschließend wurde die Reaktion auf 140 °C 4 h erhitzt. Das noch warme Reaktionsgemisch wurde mit 5 mL Ethanol versetzt. Die Reaktionsmischung wurde auf 500 mL 2 M Salzsäure gegossen. Der ausgefallene Feststoff wurde abgenutscht, über Nacht getrocknet und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (Korngröße 40-63 µm) mit CHCl₃ als Laufmittel aufgereinigt.

Ausbeute: 5 mg (~63 %) roter Feststoff.

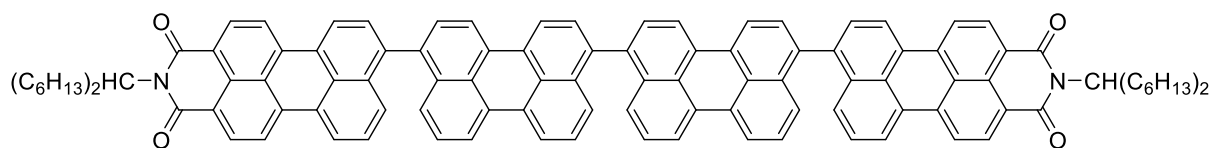
MS (MALDI, Anthracen): m/z (%) = 1025.9 [M^+].

6.39 9,9'-*N*-(1-Hexylheptyl)-*N'*-(1-naphthylamino)perylene-3,4,13,14-dicarboximid (57)

Es wurde 9,10'-*N*-(1-Hexylheptyl)biperylen-9,10-dicarboximid-dicarbonsäureanhydrid (7.90 mg, 0.01 mmol) und 1-Naphtylamin (15.8 mg, 0.11 mmol) in 5 g Imidazol bei 100°C gelöst. Anschließend wurde die Reaktion auf 140 °C 7 h erhitzt. Das noch warme Reaktionsgemisch wurde mit 5 mL Ethanol versetzt. Die Reaktionsmischung wurde auf 500 mL 2 M Salzsäure gegossen. Der ausgefallene Feststoff wurde abgenutscht, über Nacht getrocknet und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (Korngröße 40-63 µm) mit CHCl₃ als Laufmittel aufgereinigt.

Ausbeute: 6 mg (65%) roter Feststoff.

MS (MALDI, Anthracen): m/z (%) = 949.9 [M^+].

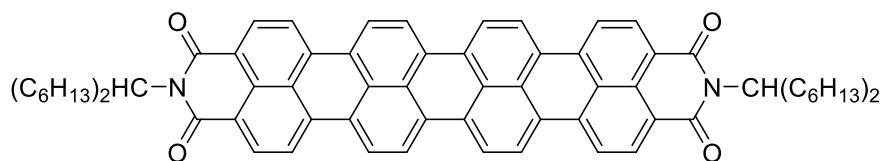
6.40 14,14'-bis-[9,9'-*N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid-*peri*-dinaphthalen] (58)

Unter Luft und Feuchtigkeitsausschluss wurde 9,10'-*N*-(1-Hexylheptyl)biperylen-9,10-dicarboximid-dicarbonsäureanhydrid (22.4 mg, 0.03 mmol) und Kupfer(I)-chlorid (10.8 mg, 0.11 mmol) in 5 mL 3-Picolin suspendiert und 24 h bei 140 °C unter Rückfluss gekocht. Die Reaktionsmischung wurde auf 500 mL 2 M Salzsäure gegossen. Der ausgefallene Feststoff wurde abgenutscht, über Nacht getrocknet und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (Korngröße 40-63 µm) mit CHCl₃ als Laufmittel aufgereinigt. Das Produkt wurde in mehreren Fraktionen erhalten.

Die Ausbeute konnte nicht genau bestimmt werden da ein Großteil des Produktes bei der Aufreinigung verloren ging.

MS (MALDI, Anthracen) $m/z = 1505.97 [M^+]$.

6.42 Quaterrylen-3,4,13,14-tetracarboxylicacid-3,4,13,14-bis(1-hexylheptylimid) (31)



Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (Ar-Schutzgas) wurden Kalium-*tert*-butanolat (290 mg, 2.03 mmol), Diazabicyclo[4.3.0.]non-5-en (0.340 mL, 2.70 mmol) in 10 mL absol. Toluol vorgelegt und 0.5 h bei 130°C gerührt. Anschließend wurde 9,9'-Bis-[perylene-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)] (67 mg, 68 µmol) gelöst in 15 mL absol. Toluol über 1 h zu der Reaktionslösung zugetropft, wobei sich die Reaktionslösung dunkel färbt. Nach vollendeter Zugabe wurde die Lösung für 2.5 h bei 130°C gerührt. Es empfahl sich nach einer Stunde abermals wenig Kalium-*tert*-butanolat zuzugeben. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktion durch Zugabe von 2 M Salzsäure beendet und die Lösung mit Chloroform extrahiert, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Grobvakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch über Kieselgel (Korngröße 40-63 µm) mit Chloroform als Laufmittel aufgereinigt.

Ausbeute: 64 mg (96 %) als türkisfarbener Feststoff.

Schmelzpunkt: > 250 °C

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ = 0.89 (t, ³J = 6.6 Hz, 12 H, CH₃), 1.20-1.40 (m, 32 H, CH₂), 1.99 (m, 4 H, β -CH₂), 2.31 (m, 4 H, β -CH₂), 5.18 (m, 2 H, NCH), 7.59 (m, 4 H, CH_{aromat.}), 7.95 (m, 8 H, CH_{aromat.}), 8.27 (m, 4 H, CH_{aromat.}) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ = 14.1, 22.7, 27.2, 29.4, 31.9, 32.5, 54.6, 120.1, 122.2, 123.5, 127.0, 127.6, 128.9, 129.6, 131.0, 135.1 ppm.

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ = 2922.5 (s), 2852.7 (s), 1688.1 (s), 1649.3 (s), 1574.6 (s), 1455.0 (m), 1405.5 (m), 1345.8 (s), 1049.7 (s), 802.4 (m) cm^{-1} .

UV/Vis (CHCl_3 , nm): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ = 628.2 (18360), 691.4 (62900), 762.2 (151800).

Fluoreszenz (CHCl_3 , nm): $\lambda_{\text{max}}(I_{\text{rel}})$ = 805 (1.0), 763 (0.27).

MS (EI, 70 eV, %) m/z = 1003.5 [$M^+ + H$] (22), 1002.5 [M^+] (28), 640.0 (11), 639.0 (27), 638.0 (42), 182.2 (23), 111.0 (12), 97.0 (30), 84.5 (25), 83.7 (51), 82.3 (12), 71.1 (17), 70.1 (55), 69.2 (99), 68.4 (10), 67.7 (22), 57.0 (38), 56.1 (55), 55.0 (100), 54.3 (21), 43.8 (47), 42.0 (17), 41.1 (67).

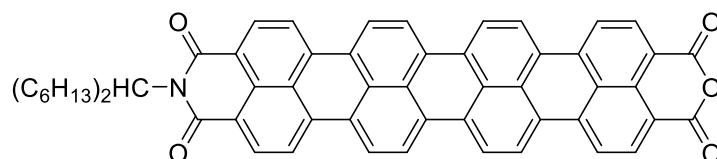
HRMS (EI, $\text{C}_{70}\text{H}_{70}\text{N}_2\text{O}_4$): Ber.: m/z 1002.5336; Δ = - 0.0013

Gef.: m/z 1002.5349.

$\text{C}_{70}\text{H}_{70}\text{N}_2\text{O}_4$ (1003.3): Ber.: C 83.80, H 7.03, N 2.79;

Gef.: C 83.75, H 7.02, N 2.67.

6.43 Quaterrylen-3,4:13,14-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-13,14-(1-hexylheptylimid) (63)



Quaterrylen-3,4:13,14-bisanhydrid(400 mg, 397 μmol) wurde in 25 mL *tert*-Amylalkohol unter Schutzgas (Argon) auf 120°C erhitzt. Nach 1 h wurde fein gemörseretes 100 proz. KOH (685 mg, 12.2 mmol) zugegeben und 18 Minuten unter Rückfluss erhitzt. Danach wurde die Reaktion durch Zugabe von 100 mL eines Gemisches aus 2 M Salzsäure/Eisessig (1:1) gestoppt. Der entstandene Feststoff wurde abgesaugt, mit 2 M Salzsäure (50 mL) und Wasser (50 mL) gewaschen und bei 110°C im Trockenschrank getrocknet. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgt über Kieselgel (Korngröße 40-63 μm) zunächst mit Chloroform als Eluent bis das Edukt eluierte. Anschließend wurde auf eine Mischung aus Ethanol/Choroform (2:1) umgestellt und das Produkt eluiert.

Ausbeute: ~130 mg (~40%) als grüner Feststoff.

MS (MALDI, Anthracen) $m/z = 822.0 [M^+]$.

HRMS (EI, $\text{C}_{57}\text{H}_{43}\text{NO}_5$): Ber. m/z : 821.3141
 Gef. m/z : 821.3112 $\Delta = 0.0029$

7. Anhang

7.1 Nomenklatur der Perylen- bzw. Benzoperylenfarbstoffe

Die Benennung der Perylen- bzw. Benzoperylenfarbstoffe gestaltet sich nach den strengen Regeln der IUPAC-Nomenklatur als äußerst problematisch, da diese für eine systematische Namensfindung derart verschachtelter Heterocyclen nicht ausgelegt ist. Eine exakte Bezeichnung gelingt nur sehr aufwendig und führt nicht in allen Fällen zu einem eindeutigen Ergebnis. Die einfachen Perylenfarbstoffe werden hierbei nach dem größten im Molekül vorhandenen Heterocyclus, üblicherweise dem Isochinolin, benannt. Diese Systematik wird jedoch selbst bei CAS nicht konsequent und logisch angewandt, so dass in dieser Arbeit die Benennung der Perylenfarbstoffe nach der in der Literatur üblichen Weise erfolgte. Hierbei wurden Perylenfarbstoffe durchgängig als Perylenderivate betrachtet und als Perylenmonoimide bzw. Perylenbisimide bezeichnet. Analog verhält es sich bei den Benzoperylenfarbstoffen, welche als Benzoperylenbisimide bzw. Benzoperylentrismide angesehen wurden. Analog dazu verhält es sich zu den asymmetrischen und symmetrischen Bichromophoren. Es wurde nach Möglichkeit systematisch benannt und für ein leichteres Lesen der Arbeit plausible Trivialnamen vergeben. Soweit jedoch möglich, wurde die systematische Benennung der in dieser Arbeit aufgeführten Verbindungen mit Unterstützung des Programms ChemBioDraw Ultra 13.0.2.3021 (2013) durchgeführt.

7.2 Abkürzungen und Akronyme

A	Ampere
Å	Ångström = 10^{-10} m
abs.	absolut
Äquiv.	Äquivalent
ATR	Abgeschwächte Total Reflexion
Ber. / ber.	Berechnet
bzw.	beziehungsweise
°C	Temperaturskala in Grad Celsius
CD	Circulardichroismus
CHCl₃	Chloroform
cm⁻¹	Wellenzahlen
δ	Chemische Verschiebung gegen den jeweiligen Standard in ppm
DC	Dünnschichtchromatographie
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DLS	Dynamic light scattering
DMF	Dimethylformamid
DSC	Differential Scanning Calorimetry
ε	Molarer Extinktionskoeffizient
EI	Elektronenstoß Ionisation
FAB	Fast Atom Bombardement
Gef. / gef.	Gefunden

ges.	gesättigt
h	Stunde
HCl	Salzsäure
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HMRS	Hochauflösende Massenspektrometrie
Hz	Hertz
insges.	Insgesamt
I	Stromstärke
IR	Infrarot
IUPAC	„International Union of Pure and Applied Chemistry“
J	Kopplungskonstante
λ_{exc}	Anregungswellenlänge
Lit.	Literatur
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
M	molar
MALDI	Matrix-assisted Laser Desorption/Ionization
mg	Milligramm = 10^{-3} g
MHz	Megahertz = 10^6 Hz
μmol	Mikromol = 10^{-6} Mol
min.	Minute
mL	Milliliter = 10^{-3} L
MMA	Methylmethacrylat
mmol	Millimol = 10^{-3} Mol

Mol%	Molprozent
MS	Massenspektrometrie
NIR	Nahes Infrarot
nm	Nanometer = 10^{-9} m
ns	Nanosekunde = 10^{-15} s
NMR	Kernresonanzspektroskopie
OPV	Operationsverstärker
P	Leistung
ϕ	Fluoreszenzquantenausbeute
PMMA	Polymethylmethacrylat
ppm	parts per million
proz.	prozentig
ps	Pikosekunde = 10^{-12} s
PVA	Polyvinylalkohol
R	Rest
R_f	Retentionsfaktor
RT	Raumtemperatur
s, d, t, q, qi, m	Singulett, Duplett, Triplett, Quartett, Quintett, Multiplett
sog.	so genannt
Temp.	Temperatur
TFA	Trifluoressigsäure
TGA	Thermogravimetrie
THF	Tetrahydrofuran

TMS	Tetramethylsilan
U	Spannung
u.a.	unter anderem
UV	Ultraviolett
UV/Vis	Absorptionsspektroskopie im Ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich
w, m, s, vs	schwach (= weak), mittel (= medium), stark (= strong), sehr stark (= very strong)

7.3 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Allgemeine Struktur der Perylen-Derivate	2
Abbildung 2: Basisverbindungen der Perylenchemie. R steht für zahlreiche organische Reste.	3
Abbildung 3: Struktur der Hofer Hantel ^[19]	3
Abbildung 4: Struktur von MIM (6). Ausgangsprodukt für zahlreiche neue Chromophore.	4
Abbildung 5: Modifikationsmöglichkeiten in der Bay-Region (rot).	5
Abbildung 6: Modifikation in Peri-Stellung (rot)	5
Abbildung 7: Edukt für die von Süßmeier gefundene Decarboxylierungsreaktion ^[5]	6
Abbildung 8: Probleme mit der Synthese von 7 zu 6.	7
Abbildung 9: Reaktion zum MIM-Bichromophor (8) nach Büttner ^[4]	8
Abbildung 10: Synthese von 6 aus 7 nach Süßmeier ^[5]	11
Abbildung 11: Vorgeschlagener Reaktionsverlauf von Süßmeier in zwei Reaktionsabschnitten ausgehend von 7 über 8 als Zwischenprodukt hin zu 6.	12
Abbildung 12: Reaktionskinetische Analyse der Reaktion von 7 zu 6 von F. Süßmeier ^[5]	13
Abbildung 13: Experimenteller Nachweis der MIM-Monosäure als Zwischenprodukt der Reaktion von 7 zu 6.	14
Abbildung 14: Nebenprodukte der Reaktion nach Süßmeier ^[5]	14
Abbildung 15: Produktverteilung der Reaktion von 7 nach Süßmeier. ^[5]	15
Abbildung 16: Reaktionsschema nach Süßmeier. Die Reaktion von 7 zu 6 war nicht mehr zu reproduzieren.	16
Abbildung 17: Reaktionsschema mit Fe, FeCl ₃ und FeS als mögliche Aktivatoren. ..	18
Abbildung 18: Schematische Darstellung der Reaktion von 7 mit Kupfer(II)-Verbindungen.	27
Abbildung 19: Schematische Darstellung der Reaktion mit CuCl.	28
Abbildung 20: Schematische Darstellung der versuchten Reaktion von (7) ohne die Anwesenheit von elementarem Kupfer.	30
Abbildung 21: Kupfer(I)-Konzentration im Verhältnis zur Ausbeute von 6.	32
Abbildung 22: Schematische Darstellung der Reaktion nach Süßmeier ergänzt durch die bisher erhaltenen Erkenntnisse.	41
Abbildung 23: Reaktionsabbruch nach 3 h. Resultierende Produkte.	42

Abbildung 24: Schematische Darstellung der Ausbeuten von (8) und (6) bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen.	43
Abbildung 25: Schematische Darstellung der Reaktion vom MIMA (7) zu MIM (6) in zwei Schritten.	44
Abbildung 26: Schematische Darstellung der Reaktion von MIMA (7) zur MIM-Monosäure (8) ohne Elementares Kupfer.	45
Abbildung 27: Vermutete Reaktion von 7 zu 8.	46
Abbildung 28: Vermutete Decarbonylierung der Anhydrid-Funktion von (7).	46
Abbildung 29: Darstellung der Reaktion von 8 zu 6 ohne Kupfer(0).	47
Abbildung 30: Darstellung der kupferkatalysierten Decarboxylierung von 8.	47
Abbildung 31: Darstellung bereits beschriebener Decarboxylierungsreaktionen ^[11]	48
Abbildung 32: Schematische Darstellung der Reaktion ausgehend von einer Decarbonylierung von 7 gefolgt von einer Decarboxylierung von 8.	50
Abbildung 33: Schematische Übersicht über die bisher gewonnen Erkenntnisse des Reaktionsverlaufes von (7) zu (6).	54
Abbildung 34: Abbildung zu den neu eingeführten Protonen (rot).	56
Abbildung 35: Vorschlag für den Mechanismus der Decarbonylierung von 7 auf der Kupferoberfläche.	58
Abbildung 36: Reaktionsmechanismus der Decarboxylierung.	60
Abbildung 37: Mechanismus der Decarboxylierung mit der bereits protonierten Säure.	60
Abbildung 38: Darstellung der Reaktion auf der Kupferoberfläche.	61
Abbildung 39: Reaktionsmechanismus original nach Cahiez ^[15]	62
Abbildung 40: Mechanismus an der Kupferoberfläche nach den Vorschlägen von Cahiez ^[15]	63
Abbildung 41: Schematische Darstellung der benötigten Protonen (Rot und Grün). ..	64
Abbildung 42: Nachgewiesene, deuterierte Produkte (8D) und (6D).	65
Abbildung 43: Darstellung der allgemeinen Decarbonylierung von aromatischen, sechsgliedrigen Anhydriden. LM = Lösemittel, bevorzugt 3-Picolin.	65
Abbildung 44: Schematische allgemeine Darstellung der Decarboxylierung. LM = Lösemittel, bevorzugt 3-Picolin.	65
Abbildung 45: Axiale Erweiterung des Perylengerüsts (R) von (6) durch gezielte Funktionalisierung in Peri-Stellung.	67
Abbildung 46: Laterale Erweiterungsmöglichkeiten des Perylengerüsts (rot).	67

Abbildung 47: Reaktion mit den Modelverbindungen 14 und 12	68
Abbildung 48: Reaktion unter den in Kapitel 2 beschriebenen Reaktionsbedingungen.	69
Abbildung 49: Vermutete Struktur der Disäureverbindung des Benzoperylenbisimid (16).	70
Abbildung 50: Produktverteilung in der Reaktionslösung basierend auf einer näherungsweisen Bestimmung der Reaktionsprodukte.	71
Abbildung 51: Aus der Reaktionslösung massenspektroskopisch nachgewiesene Verbindungen resultierend aus der Monosäure 17.	72
Abbildung 52: Kinetik der Reaktion von 12 über 17 nach 15.	73
Abbildung 53: Schematische Darstellung einer C ₂ -Erweiterung durch Umsetzung mit Maleinsäureanhydrid und anschließender Reaktion mit dem Kupferreagenz.	74
Abbildung 54: Defunktionalisierung von MIMA (7) zu MIM (6).	76
Abbildung 55: Synthese der MIM-Monosäure (8)	76
Abbildung 56: Einseitige Defunktionalisierung von 20.	77
Abbildung 57: Synthese von Perylen (22) aus 20. Es entsteht 21 als Nebenprodukt.	78
Abbildung 58: Schematische Darstellung der Synthese von Perylen ausgehend vom Perylenbisanhydrid.....	78
Abbildung 59: Synthese von Naphthalin (25) und 24 ausgehend von 23.	79
Abbildung 60: Reaktion von MIMA (7) zu MIM (6) und MIM-Bichromophor (26).	81
Abbildung 61: Grafische Darstellung der Ausbeute von 26 im Verhältnis zur Kupfer(I)chlorid Konzentration	85
Abbildung 62: Darstellung der Reaktion von 7 mit Kupfer und Kupfer(I)acetat in 3- Picolin.	87
Abbildung 63: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Kupfer(I)acetat.	88
Abbildung 64: Reaktion von 7 mit Kupfer(II)acetat.....	89
Abbildung 65: Grafische Darstellung der Ausbeuteentwicklung bei steigender Kupfer(I)acetat Konzentration.....	91
Abbildung 66: Produktverteilung bei unterschiedlichen Cu(I)acetat Konzentrationen.	92
Abbildung 67: Grafischen Zusammenfassung der Ergebnisse.	94
Abbildung 68: Reaktionsverlauf von 7 zu 26.....	96
Abbildung 69: Reaktion von 7 über 8 zu 6.	98

Abbildung 70: Möglichen Bildungskonstellationen von 26.	99
Abbildung 71: MIMA (7)-Verbrauch sowohl bei der vorliegenden als auch bei der in Kapitel 2 beschriebenen Reaktion.	100
Abbildung 72: MIMA(7)-Verbrauch verglichen mit dem Entstehen des Produktes 6. Auch hier lassen sich deutlichen Ähnlichkeiten zu der in Kapitel 2 beschriebenen Reaktion erkennen.	101
Abbildung 73: MIMA (7) Verbrauch, Entstehung von MIM und MIM-Bichromophor im Vergleich.	101
Abbildung 74: Knüpfung von 26 aus 7 und der bereits entstandenen MIM-Monosäure (8).	102
Abbildung 75: Reaktionsverlauf ausgehend von MIMA (7) und MIM (6) als mögliche Edukte der Reaktion zu 26.	103
Abbildung 76: Reaktion von MIM (6) und MIM-Monosäure (8).....	104
Abbildung 77: Überblick über die bisher erhaltenen Ergebnisse.	105
Abbildung 78: Bildung von MIM (6) im Vergleich zu MIM-Bichromophor (26).	106
Abbildung 79: Vermutete Produkte aufgrund MALDI-TOF-Spektroskopischen Ergebnissen.	109
Abbildung 80: „Parallel“ ablaufenden Decarbonylierungen von 7 in räumlicher Nähe.	110
Abbildung 81: Vermuteter Reaktionsverlauf . Zwei durch die Kupferoberfläche stabilisierte Phenylradikale rekombinieren unter einer C-C Verknüpfung. Die Kupferoberfläche ist in der Papierebene Dargestellt.....	111
Abbildung 82: Vermuteter Reaktionsweg der Decarboxylierungsreaktion nach der C-C-Verknüpfung	112
Abbildung 83: Mögliche freie Zwischenprodukte der Reaktion von 7.	112
Abbildung 84: Mögliche Reaktion auf der Kupferoberfläche zu 26. Die sich bildenden Radikale werden an der Oberfläche Stabilisiert. Als Konkurrenzreaktion findet die Bildung von 6 statt.....	113
Abbildung 85: Rekombination der Arylradikale von 8 an der Kupferoberfläche.....	114
Abbildung 86: Schematische Darstellung der Umsetzung von Naphthalin-anhydrid zu 29 und 25	115
Abbildung 87: Synthese von Bichromophoren mit aromatischen, aromatischen fünfring Anhydriden.	116

Abbildung 88: Optimale Synthesen des MIM-Bichromophores (26) mit maximalen Ausbeuten.	118
Abbildung 89: Benötigte Protonen bei der Reaktion zu (26)	119
Abbildung 90: Deuterierung des Reaktionsproduktes (26).....	120
Abbildung 91: Vereinfachte, schematische Darstellung der Reaktionswege zu 6 und 26 sowohl zum decarboxylierten als auch zum C-C-Verknüpften Produkt.	121
Abbildung 92: Allgemeine Reaktionsgleichung bei der Verwendung des Kupferreagenzes	122
Abbildung 93: Verallgemeinerung der Decarboxylierungsreaktion.....	123
Abbildung 94: Erster Reaktionsschritt von Reaktion 2. P = bisher nicht näher identifiziertes Zwischenprodukt.	124
Abbildung 95: Vergleich des MIMA-Verbrauches bei der Reaktion zu 6 und zu 26.	124
Abbildung 96: In großem Maßstab synthetisierbare Basisverbindungen 6 und 8....	126
Abbildung 97: Von B. Böck gefundenes Amidit-Perylen ^[18]	127
Abbildung 98: Syntheschema der Amidit-Perylen. Rot: bisherige, maximale Ausbeute. Blau: Ausbeute nach der neuentwickelten optimierten Synthesevorschrift.	128
Abbildung 99: Synthese des Amidit-Perylen 33.	129
Abbildung 100: Darstellung der Amidit-Perylen in unterschiedlichen Lösemitteln. ..	130
Abbildung 101: Verbindungen aus der Umsetzung von 35 mit unterschiedlichen Alkoholen.	130
Abbildung 102: Nebenprodukt der Reaktion zu 33 durch Massenspektroskopie bestätigt.	131
Abbildung 103: Synthese der Amidit-Perylen ohne die aromatische fünfiring Anhydrid-Funktion. Reaktion von (38) in Ethanol.....	132
Abbildung 104: Reaktion von 38 in Methanol.	132
Abbildung 105: Beispielverbindungen 8 und 41.....	133
Abbildung 106: Reaktion zum MIM-Monoamin (41).....	134
Abbildung 107: Reaktion zu 41 mit Diphenylphosphorylazid	135
Abbildung 108: Freie Aminderivate in Peri-Stellung des MIM (6).....	136
Abbildung 109: Reaktion zum MIM-Monoamin (41).....	137
Abbildung 110: Stöchiometrische Mono-Nitrierung von MIM-Monoamin (41)	138
Abbildung 111: Reduktion des Monoamin-Mononitro-MIM zur Diamin-Verbindung.	138
Abbildung 112: Reaktion von 8 zum BOC-geschützten Amin 46 ^[16]	141

Abbildung 113: Absorptions-(blau) und Fluoreszenzspektrum (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 528 \text{ nm}$) von (46) ^[16]	142
Abbildung 114: Absorptions- (blau) und Fluoreszenzspektrum (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 518 \text{ nm}$) von 46 in <i>tert</i> -Butanol. Absorptions- (grün) und Fluoreszenzspektrum (violett, $\lambda_{\text{exc}} = 526 \text{ nm}$), (hellblau, $\lambda_{\text{exc}} = 689 \text{ nm}$) von 46 mit Kalium- <i>tert</i> -butanolat in <i>tert</i> -Butanol ^[16] ..	144
Abbildung 115: Fluoreszenzanregungsspektrum für die Absorption von 46 und 46d in <i>tert</i> -Butanol (blau, $\lambda_{\text{fluo}} = 622 \text{ nm}$) (rot, $\lambda_{\text{fluo.}} = 780 \text{ nm}$, zur besseren Übersicht gestaucht. Starkes Rauschen wegen langweiliger Detektion.) ^[16]	145
Abbildung 116: 46 (links) und 46d (rechts) auf dem linken Bild mit ausgeschalteter	146
Abbildung 117: Reaktion von 8 zum CBZ-geschützten Amin 48.	147
Abbildung 118: Absorptions- (blau) und Fluoreszenzspektrum (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 514 \text{ nm}$) von 48 ^[16]	148
Abbildung 119: Absorptions- (blau) und Fluoreszenzspektrum (grün, $\lambda_{\text{exc}} = 267 \text{ nm}$)	149
Abbildung 120: Schematische Darstellung der Reaktion von 41 zu 50.	150
Abbildung 121: Veresterung der MIM-Monosäure (8) mit Phenol.	151
Abbildung 122: Typische Kondensationsreaktion von aromatischen Anhydriden mit einem Amin.	152
Abbildung 123: Nucleophil substituierbare Monosäure wie zum Beispiel (8)	153
Abbildung 124: Aktivierung der Monosäure durch Umwandlung in ein Säurechlorid wie schon von Süßmeier beschrieben.	153
Abbildung 125: Darstellung der Kondensationsreaktion mit zwei MIM-Monosäuremolekülen (8).	154
Abbildung 126: Bildung des Ketons ausgehend von der MIM-Monosäure (8) und MIM (6).	155
Abbildung 127: Synthese des Ketons (52) nach Friedel-Crafts.	156
Abbildung 128: Synthese des asymmetrischen Ketons (52) mit der MIM-Monosäure (9) und Perylen (53).	157
Abbildung 129: Übersicht über die effizienten Synthesemöglichkeiten des Bichromophores (26). Das resultierende Nebenprodukt 6 wird bei diesem Weg über das Monobrom-MIM (32) zu weiterem Bichromophor umgesetzt.	159
Abbildung 130: Die Verseifung von MIM-Bichromophor in <i>tert</i> -Butanol war nicht erfolgreich.	160

Abbildung 131: Schematische Reaktion von (26) zum BiMIMA (54).	162
Abbildung 132: Umsetzung des BiMIMA (54) mit S13-Amin (74).	163
Abbildung 133: Umsetzung des BiMIMA (54) mit Butylamin.	164
Abbildung 134: Umsetzung von (54) mit 5-iodopyridin-2-amin.	165
Abbildung 135: Umsetzung von (54) mit zuvor synthetisiertem 1-Naphthalinamin..	166
Abbildung 136: Synthese des Quadchromophores (58) durch CuCl.	167
Abbildung 137: Schematische Darstellung der möglichen Isomere von (58) sowie der Rotationsfähigkeit der Verbindung.	168
Abbildung 138: Synthese des BiMIM (59) aus dem synthetisierten BiMIMA (54).	169
Abbildung 139: Rotationsmöglichkeit um die C-C Verknüpfung des Bichromophores. 54a wahrscheinliche Konformation aufgrund sterischer Effekte.	170
Abbildung 140: Synthese des 3,3'-Biperylen (61) aus 26 über 60.	171
Abbildung 141: Struktur von MIM-Bichromophor (26) und Quaterrylenbisimid (62). .	172
Abbildung 142: Synthese des Quaterrylen MIMA (QMIMA, 63)	173
Abbildung 143: Defunktionalisierung des Quaterrylens (62) über 63 zu 65.	174
Abbildung 144: Modellverbindungen in dieser Arbeit	176
Abbildung 145: Beispiele für Precursorverbindungen die den einfachen Zugang zu zahlreichen Verbindungen ermöglichen.	177
Abbildung 146: Zahlreiche neue Bichromophore und weiterführende Verbringungen sind möglich.	178
Abbildung 147: Mögliche Produktverteilung.	251

7.6 Literaturverzeichnis

- [¹] M. Kardos, D. R. P.276357, **1913**; *Friedländers fortschrittl. Teerfarbenfabr.* **1917**, 12, 492; *Chem. Abstr.* **1914**, 8, 3243.
- [²] W. Neugebauer (I. G. Farbenind.) D.R.P. 486491, 10.06.**1926**; *Chem. Zentralbl.* **1930**, I,1222.
- [³] (a) H. Langhals, *Ger. Offen.* DE 3016764, 30. April **1980**; *Chem. Abstr.* 1982, 96,P70417x.
- (b) H. Langhals, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1980**, 28, 716; *Chem. Abstr.* 1981, 95, R9816q.
- (c) A. Rademacher, S. Märkle, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 2927-2934.
- [⁴] H. Langhals, *Ger. Offen.* DE 102004059156, 14. Juni **2006**; *Chem. Abstr.* 2006, 145, 47288.
- [⁵] F. Süßmeier, H. Langhals, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 607-610.
- [⁶] T. Zincke, G. Heuser, W. Moller, *Liebigs Ann.* **1904**, 330, 361–374.
- [⁷] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, de Gruyter Verlag Berlin, 6. Auflage, **2004**, 729-730.
- [⁸] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, de Gruyter Verlag Berlin, 6. Auflage, **2004**, 736.
- [⁹] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, de Gruyter Verlag Berlin, 6. Auflage, **2004**, 358ff.
- [¹⁰] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 22, 3533–3539.
- [¹¹] R. Pfirmann, H. Schubert, *Hoechst AG*, EP 0 741 122 A1, 06. November. **1996**;
Chem. Abstr. 1997, 126, 46951.
- [¹²] a.) A. Larson, D. Clarks, *J. Am. Chem. Soc.*, **1922**, 44, 2878-2885.
- b.) N. Dutta, S. Patil, *J. Chem. Eng. Data.* **1992**, 37, 291-293.
- c.) T. Khan, B. Halligudi, *J. Chem. Eng. Data* **1988**, 33, 276-278.
- [¹³] E. Riedel, *Moderne Anorganische Chemie*, de Gruyter Verlag Berlin, 3. Auflage, **2007**, 422 ff.
- [¹⁴] G. Dormer, W. Krska, *J. Org. Chem.* **2012**, 77, 7646–7651.

- [15] G. Cahiez, A. Moyeux, *Adv. Synth. Catal.* **2013**, 355, 790–796.
- [16] K. Weiland, *Masterarbeit*, **2013**, Ludwig-Maximilians-Universität München.
- [17] H. Langhals, J. Buttner, P. Blanke, *Synthesis* **2005**, 3, 364-366.
- [18] B. Böck, *Dissertation*, **2011**, Ludwig-Maximilians-Universität München.
- [19] A. Hofer, *Dissertation*, **2012**, Ludwig-Maximilians-Universität München.
- [20] D. Mounts, Q. Fernando, *Inorganic Chemistry*, **1974**, 4, 802.
- [21] G. Evano, K. Tadiparthi, F. Couty, *Org. Lett.* **2009**, 11, 4454-4457.
- [22] Riedel, *Anorganische Chemie*, de Gruyter, 6. Auflage, **2004**, 358.
- [23] a.) W. König, *Angew. Chem.* **1955**, 67, 157.
- b.) W. König, *J. Prakt. Chem.* **1925**, 112, 1-36.
- [24] W. Ismailsky, *Dissertation*, **1913**, Universität Dresden.
- [25] L. Feiler, *Dissertation*, **1995**, Ludwig-Maximilians-Universität München.
- [26] *Organikum*, Wiley-VCH Weinheim, 22. Auflage, **2004**, 669.
- [27] L. Feiler, H. Langhals, K. Polborn, *Liebigs Ann.* **1995**, 1229-1244.
- [28] H. Langhals, M. Rauscher, *Z. Naturforsch.* **2013**, 68b, 683-686.
- [30] T. Forster, *Naturwiss.* **1949**, 36, 186-187.
- [31] K. Ninomiya, T. Shiori, S. Yamada, *Tetrahedron* **1974**, 30, 2151-2157.
- [32] E. Krasnokutskaya, N. Semenischeva, V. Filimonov, P. Knochel, *Synthesis* **2007**, 1, 81-84.
- [33] H. H. Hodgson, *Chem. Rev.* **1947**, 40, 251-277.
- [34] A. Béchamp, *Annales de chimie et de physique* **1854**, 42, 186–196.